

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 5 月 2 日 (02.05.2002)

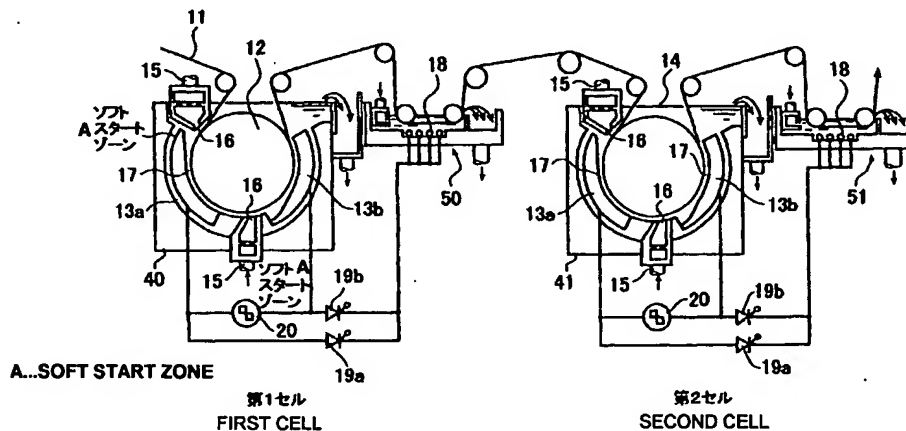
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/34544 A1

- (51) 国際特許分類: B41N 1/08 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠藤 正 (ENDO, Tadashi) [JP/JP]. 堀田 久 (HOTTA, Hisashi) [JP/JP]. 寺岡 克行 (TERAOKA, Katsuyuki) [JP/JP]. 三輪 英樹 (MIWA, Hideki) [JP/JP]. 安竹 輝芳 (YASUTAKE, Teruyoshi) [JP/JP]; 〒421-0302 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09441
- (22) 国際出願日: 2001 年 10 月 26 日 (26.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 渡辺望穂, 外 (WATANABE, Mochitoshi et al.); 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号 早川トナカイビル3階 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ:
特願2000-326978 2000 年 10 月 26 日 (26.10.2000) JP
特願2000-395007 2000 年 12 月 26 日 (26.12.2000) JP
特願2001-74171 2001 年 3 月 15 日 (15.03.2001) JP
特願2001-76222 2001 年 3 月 16 日 (16.03.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210番地 Kanagawa (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SUPPORTING BODY FOR LITHOGRAPHY BLOCK AND ORIGINAL LITHOGRAPHY BLOCK

(54) 発明の名称: 平版印刷版用支持体および平版印刷版原版



(57) Abstract: A thermal positive type original lithography block hard to be scratched, easy in handling during normal operation, high in sensitivity, and excellent in printing resistance when used as a lithography block and a supporting body for lithography block suitably used for the original lithography block; the supporting body for lithography block, comprising pits, on the surface thereof, having an actual surface area of 1.3 to 1.8 times an apparent surface area, an average diameter of 0.3 to 1.0 μ m, and micro irregular structure formed therein, wherein the ratio of the apparent surface area of the pits to the apparent surface area is 90% or more; the original lithography block, wherein a light sensitive layer solubly alkalized by heating is formed on the supporting body for lithography block.

[続葉有]



WO 02/34544 A1



(57) 要約:

本発明は、傷付きにくく、通常作業での取り扱いが容易であり、感度が高く、かつ、平版印刷版としたときの耐刷性に優れるサーマルタイプのポジ型平版印刷版原版およびそれに好適に用いられる平版印刷版用支持体を提供することを目的とする。表面の見掛け面積に対する実面積の割合が1.3～1.8倍であり、平均直径が0.3～1.0 μm で内部に微細凹凸構造を有するピットを表面に有し、表面の見掛け面積に対する該ピットの見掛け面積の割合が90%以上である平版印刷版用支持体、および、該平版印刷版用支持体上に、加熱によりアルカリ可溶化する感光層を設けてなる平版印刷版原版により、上記目的が達成される。

明 細 書

平版印刷版用支持体および平版印刷版原版

5 技術分野

本発明は、平版印刷版用支持体および平版印刷版原版に関し、特に、レーザ光の光熱変換によってアルカリ可溶化する感光層を有するポジ型平版印刷版原版およびそれに用いられる平版印刷版用支持体に関する。

10 背景技術

近年、画像形成技術の発展に伴い、細くビームを絞ったレーザ光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿等を直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず直接製版することが可能となりつつある。

レーザ光照射により感光層中で光熱変換を起こすことによって感光層の

- 15 アルカリ可溶化を引き起こしポジ画像を形成する、いわゆるサーマルポジタイプの平版印刷版原版においては、画像形成原理としてレーザ露光による感光層中のバインダーの分子間相互作用の微妙な変化を利用しているために、露光／未露光部分のアルカリ可溶化のオン／オフの程度の差が小さくなっている。このため、実用に耐える明確なディスクリミネーションを得る目的で、現像液に対する表面
- 20 難溶化層を感光層の最上層として設けて未露光部の現像溶解性を抑えた感光層構造を形成するという手段が用いられている。

しかしながら、表面難溶化層が何らかの原因で損傷すると、本来画像部となる

部分でも、現像液に溶解しやすくなってしまう。つまり、実用上非常に傷付きやすい印刷版になってしまっている。このため、印刷版のハンドリング時のぶつかり、合紙での微妙な擦れ、版面への指の接触等の些細な接触によってもキズ状の画像抜けが発生してしまう。

- 5 例えば、平版印刷版原版には、通常、版面を保護するために合紙と呼ばれる紙が感光層表面に設けられる。この合紙は版面に静電的に吸着してはがれにくくなる。現在、平版印刷版原版を機械により自動搬送することが一般的に行われており、版面に吸着した合紙の除去も機械的に行っているが、その際、合紙と感光層との間の摩擦により、キズが発生する場合がある。
- 10 したがって、上述したようなサーマルポジタイプの平版印刷版原版は、刷版作業時の取り扱いが難しいのが現状である。この傷付きやすさを改善する目的で、感光層表面にフッ素系の界面活性剤やワックス剤の層を設けて摩擦係数を下げることが試みられているが、未だ十分な対策とはなっていない。

また、上述したような、接触等によるキズ状の画像抜けは、感光層が表面難溶

- 15 化層を有しない平版印刷版原版においても問題となっている。

発明の開示

- 本発明は、傷付きにくく、通常作業での取り扱いが容易であり、感度が高く、かつ、平版印刷版としたときの耐刷性に優れるサーマルタイプのポジ型平版印刷
- 20 版原版およびそれに好適に用いられる平版印刷版用支持体を提供することを目的とする。

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、本発明の第一の態様の

平版印刷版用支持体を完成した。

即ち、本発明の第一の態様は、アルミニウム板に粗面化処理、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理を施して得られる平版印刷版用支持体であって、表面の見掛け面積に対する実面積の割合が1.3～1.8倍であり、平均直径が0.3～1.0 μm で内部に微細凹凸構造（以下「小波構造」ともいう。）を有するピットを表面に有し、表面の見掛け面積に対する該ピットの見掛け面積の割合が90%以上である平版印刷版用支持体を提供する。

ここで、「表面の見掛け面積に対する実面積の割合」とは、ピットの表面積を含み、かつ、ピットの微細凹凸構造の表面積を含まない、平版印刷版用支持体の表面の実面積を、平版印刷版用支持体の表面を支持体に平行な面へ投影した図の面積で表される見掛け面積で除した値をいう。具体的には、平版印刷版用支持体の表面形状を原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、水平（X，Y）方向の分解能0.1 μm 、測定範囲100 μm 角という条件で測定を行った場合において、近似三点法により求めた表面積を実面積とし、上部投影面積を見掛け面積としたときに、実面積を見掛け面積で除して求めることができる。

また、「表面の見掛け面積に対するピットの見掛け面積の割合」とは、平版印刷版用支持体の表面のピットを支持体に平行な面へ投影した図の面積で表されるピットの見掛け面積を、平版印刷版用支持体の表面の見掛け面積で除した値をいう。

サーマルタイプのポジ型平版印刷版原版の感光層表面には、支持体表面の凹凸に起因する微細な凹凸が存在する。感光層に物体等が接触した場合、その物体等によって感光層表面が擦られると、微細な凸部の頂上部分がわずかに擦り

取られ、表面難溶化層が破壊され、ときには支持体が部分的に露出する。現像時には、この表面難溶化層が破壊された部分から、支持体と感光層との界面に現像液が浸透していきやすいため、感光層が支持体との界面付近から溶解し始める。

即ち、擦られた場所から優先的に現像されるのである。したがって、マクロ的に

5 見ると、キズ部分が白い線となって観察される。

本発明者は、鋭意研究の結果、上記知見を得た。そして、更に、感光層表面の微細な凹凸の程度を少なくする方策について鋭意研究した結果、支持体自体の表面の凹凸の形状が、感光層表面の微細な凹凸の形状を決定することを見出し、支持体表面の見掛け面積に対する実面積の割合を特定の範囲にし、ピットの構造を

10 特定のものとし、表面の見掛け面積に対するピットの見掛け面積の割合を特定の範囲にすることにより、耐刷性等を低下させずに感光層表面の微細な凹凸の程度を少なくすることができることを見出し、これにより傷付きにくい感光層を形成しうる平版印刷版用支持体を実現したのである。

即ち、平坦な感光層表面を実現するためには、支持体の表面形状をできるだけ

15 平坦にすることが有効であるが、単純に支持体の表面形状を平坦にすると、感光層と支持体との密着性が低下するので、平版印刷版の耐刷性が低下し、また、感光層と支持体との間ではく離を起こしやすく、刷版作業時においても傷付きやすくなる。一方、感光層と支持体との密着性を高くするために、単に機械的粗面化処理等の方法により感光層と支持体との接触面積を増やすだけでは、感光層表面
20 に凹凸が形成されてしまい、感光層が傷付きやすくなってしまう。

本発明においては、支持体の表面の見掛け面積に対する実面積の割合を

1. 3～1. 8倍とすることにより感光層と支持体との密着性を確保し、更に、

上記割合を保ちつつ感光層の表面を滑らかな形状にするために、平均直径が $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ で内部に微細凹凸構造を有するピットを表面に設け、表面の見掛け面積に対するピットの見掛け面積の割合を 90% 以上とし、これにより、平版印刷版の耐刷性等と傷付きにくさとを両立することができたのである。

- 5 前記平版印刷版用支持体は、表面が大中小の三重凹凸構造を有し、大凹凸構造（以下「大波構造」ともいう。）の波長が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、中凹凸構造（以下「中波構造」ともいう。）が前記ピットであり、小凹凸構造が前記ピットの微細凹凸構造であるのが好ましい。このような構造を有すると、平版印刷版の耐刷性や保水性がより好ましいものとなる。
- 10 また、本発明者は、感光層表面の凹凸を少なくして滑らかにしつつ、支持体の表面積を大きくして感光層と支持体との密着性を確保するために、支持体の表面を、波長が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の大波構造と、塩酸を含む電解液を用いた陽極時電気量 100 C/dm^2 以下での交流電解により電気化学的粗面化処理を施して、平均直径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のピットからなる中波構造とを有する形状にするこ
- 15 とで、キズが発生しにくくなることを見出し、本発明の第二の態様の平版印刷版用支持体を完成した。

即ち、本発明の第二の態様は、アルミニウム板に粗面化処理および陽極酸化処理を施して得られる平版印刷版用支持体であって、

- 表面に、波長が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の大波構造と、平均直径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$
- 20 のピットからなる中波構造とを有し、

該中波構造が、塩酸を含む電解液を用いた陽極時電気量 100 C/dm^2 以下での交流電解により電気化学的粗面化処理を施して得られる中波構造である平版

印刷版用支持体を提供する。

このような平版印刷版用支持体は、サーマルポジタイプの感光層を設けたときに、感光層表面の凹凸が少なく、滑らかであり、かつ、支持体の表面積が大きい平版印刷版原版となるので、傷付きにくく、印刷性能に優れ、通常作業での取り

5 扱いが容易である。

本発明においては、前記中波構造が、前記電気化学的粗面化処理の後、更に、アルミニウムの溶解量が $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ となるように化学エッチング処理を施して得られるのが、好ましい態様の一つである。このような化学エッチング処理を施して得られる中波構造は、支持体表面をより滑らかにし、ひ

10 いては感光層表面をより滑らかにするためである。

また、本発明者は、感光層表面の凹凸を少なくして滑らかにしつつ、支持体の表面積を大きくして感光層と支持体との密着性を確保するために、支持体の表面を、波長が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の大波構造と、平均直径が $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ のピットからなる中波構造と、ピット内部の微細な凹凸からなる小波構造とを有する、大

15 中小三重構造の形状にすることで、キズが発生しにくくなることを見出した。

更に、上記構造とするだけでは、小波構造を構成するピット内部の微細な凹凸に入り込んだ感光層が除去されにくいので、それを補うために現像性（感度）を向上させる必要がある。

本発明者は、上記大中小三重構造の形状を有する支持体表面において、陽極酸
20 化皮膜におけるマイクロポアの平均ポア径および平均ポア密度を通常より小さい特定の範囲にすることにより、マイクロポアに入り込んだ感光層の量を少なくすることができることおよび現像液がマイクロポアの内部に浸透して感光層全体の

浸透速度が低下するのを防止することができることを見出し、それにより傷付きにくく、感度が高く、印刷性能に優れる平版印刷版原版を実現することができることを見出して、本発明の第三の態様の平版印刷版用支持体を完成したのである。

- 5 即ち、本発明の第三の態様は、アルミニウム板に粗面化処理、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理を行って得られる平版印刷版用支持体であって、

表面に、波長が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の大波構造と、平均直径が $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ のピットからなる中波構造と、ピット内部の微細な凹凸からなる小波構造と

- 10 を有し、かつ、該陽極酸化処理によって生成される陽極酸化皮膜において、マイクロポアの平均ポア径が $0 \sim 15 \text{ nm}$ 、平均ポア密度が $0 \sim 400 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ である平版印刷版用支持体を提供する。

また、本発明は、前記各平版印刷版用支持体上に、加熱によりアルカリ可溶化する感光層を設けてなる平版印刷版原版を提供する。本発明の平版印刷版

- 15 原版は、本発明の平版印刷版用支持体を用いているので、従来のサーマルタイプのポジ型平版印刷版原版に比べ、傷付きにくく、感度が高く、かつ、平版印刷版としたときの耐刷性等に優れる。

以上説明したように、本発明によって、サーマルポジタイプの平版印刷版原版において本質的問題であった傷付きやすさを大幅に改善することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の平版印刷版用支持体の作成における機械粗面化処理に用いら

れるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

図2は、本発明の平版印刷版用支持体の作成における電気化学的な粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

図3は、本発明の平版印刷版用支持体の作成における電気化学的な粗面化処理
5 に用いられる二つ以上のラジアルドラムローラを連結した装置の概略構成図である。

図4は、本発明の平版印刷版用支持体の作成における陽極酸化処理に用いられる二段給電電解法の陽極酸化処理装置の概略図である。

10 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

[平版印刷版用支持体]

<アルミニウム板（圧延アルミ）>

本発明の平版印刷版用支持体に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定な
15 アルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板のほか、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板や、アルミニウムまたはアルミニウム合金がラミネートされまたは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙を用いることもできる。更に、特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレン
20 テレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートを用いることもできる。

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金から

なる各種の基板をアルミニウム板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれてもよい異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等があり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。

- 5 本発明においては、純アルミニウム板を用いるのが好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えば、JIS A1050、JIS A1100、JIS A3005、JIS A3004、
- 10 国際登録合金 3103A等のアルミニウム合金板を適宜利用することができる。また、アルミニウム板の製造方法は、連続鋳造方式およびDC鋳造方式のいずれでもよく、DC鋳造方式の中間焼鈍や、均熱処理を省略したアルミニウム板も用いることができる。最終圧延においては、積層圧延や転写等により凹凸を付けたアルミニウム板を用いることもできる。また、本発明に用いられる
- 15 アルミニウム板の厚みは、0.1～0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。

- 本発明の平版印刷版用支持体は、上記アルミニウム板に粗面化処理、化学エッチング処理（特に、アルカリエッチング処理）および陽極酸化処理を施して
- 20 得られるが、この平版印刷版用支持体の製造工程には、粗面化処理、化学エッチング処理（特に、アルカリエッチング処理）および陽極酸化処理以外の各種の工程が含まれていてもよい。

<粗面化処理（砂目立て処理）>

上記アルミニウム板は、より好ましい形状に砂目立て処理される。砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的砂目立て（機械的粗面化処理）、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に、塩

5 酸電解液中または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て法（電気化学的粗面化処理、電解粗面化処理）や、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法等の機械的砂目立て法（機械的粗面化処理）を用いるこ

10 とができる。これらの砂目立て法は、単独でまたは組み合わせて用いることができる。例えば、ナイロンブラシと研磨剤とによる機械的粗面化処理と、塩酸電解液または硝酸電解液による電解粗面化処理との組み合わせや、複数の電解粗面化処理の組み合わせが挙げられる。

特に、機械的粗面化処理を行った後に、電解粗面化処理、中でも塩酸を含む電

15 解液を用いた電解粗面化処理を行うと、得られる平版印刷版用支持体の表面を、後述する大中の二重凹凸構造としやすいので好ましい。

ブラシグレイン法の場合、研磨剤として使用される粒子の平均粒径、最大粒径、使用するブラシの毛径、密度、押し込み圧力等の条件を適宜選択することによって、平版印刷版用支持体表面の長い波長成分（大波）の凹部の平均深

20 さを制御することができる。ブラシグレイン法により得られる凹部は、平均波長が2～10 μm であるのが好ましく、3～10 μm であるのがより好ましく、また、平均深さが0.2～1 μm であるのが好ましく、0.3～1 μm であるのが

より好ましい。

電気化学的粗面化方法としては、塩酸電解液中または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法が好ましい。好ましい電流密度は、陽極時電気量 $50 \sim 400 \text{ C/dm}^2$ である。更に具体的には、例えば、0.1～5.5質量%の塩酸または硝酸を含む電解液中で、温度 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、時間1秒～30分、電流密度 $100 \sim 400 \text{ C/dm}^2$ の条件で直流または交流を用いて行われる。電解粗面化処理によれば、表面にピットを付与することが容易であるため、感光層と支持体との密着性を高くすることができる。

本発明の第二の態様においては、電気化学的粗面化方法としては、塩酸電解液中で交流を用いて化学的に砂目立てする電気化学的方法が用いられる。この場合の陽極時電気量は、 100 C/dm^2 以下であり、好ましくは 80 C/dm^2 以下とする。また、陽極時電気量は 10 C/dm^2 以上とするのが好ましい。

具体的には、例えば、0.1～5.5質量%の塩酸を含む電解液中で、温度 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、時間1秒～30分、陽極時の電流密度 40 A/dm^2 以下の条件で交流を用いて行われる。電解粗面化処理によれば、表面に微細な凹凸（ピット）を付与することが容易であるため、感光層と支持体との密着性を高くすることができる。

また、本発明の第二の態様においては、このような塩酸を含む電解液を用いた電気化学的粗面化処理と組み合わせて、硝酸を含む電解液を用いた電気化学的粗面化処理を一般的な処理条件で行うこともできる。

機械的粗面化処理の後の電解粗面化処理により、後述する所望の大きさのクレーター状またはハニカム状のピットをアルミニウム板の表面に $80 \sim$

100%、好ましくは90~100%の面積率で生成し、大中の二重凹凸構造を形成することができる。即ち、機械的粗面化処理により平均波長2~10 μ m、好ましくは3~10 μ mの大凹凸構造が形成され、塩酸または硝酸を含む電解液を用いた電解粗面化処理等の電解粗面化処理によりピットつまり中凹凸構造が形成される。

ピットの所望の大きさは、第一の態様においては、平均直径約0.3~1.0 μ m、平均深さ0.05~4 μ mであり、第二の態様においては、平均直径0.05~0.5 μ m、平均深さ0.01~0.6 μ mであり、第三の態様においては、平均直径0.1~1.5 μ m、平均深さ0.05~0.4 μ mである。

なお、機械的粗面化処理を行わずに、電解粗面化処理のみを行う場合には、ピットの平均深さを0.3 μ m未満とするのが好ましい。例えば、機械的粗面化処理を行わずに、電解粗面化処理を好ましくは条件を変えて二回以上行うことにより、平均波長2~10 μ m、好ましくは3~10 μ mの大凹凸構造およびピットの中凹凸構造からなる大中の二重凹凸構造を形成することもできる。

設けられたピットは、印刷版の非画像部の汚れにくさおよび耐刷性を向上する作用を有する。電解粗面化処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち、電流と電流を流した時間との積が、重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成できることは、省エネの観点からも望ましい。

粗面化処理後の表面粗さは、JIS B0601-1994に準拠してカットオフ値0.8mm、評価長さ3.0mmで測定した算術平均粗さ(R_a)

が、 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

このように粗面化処理されたアルミニウム板は、本発明の第一の態様においては、表面の見掛け面積に対する実面積の割合が $1.3 \sim 1.8$ 倍である。この割合は、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理を行った後においても変化しない。

<化学エッチング処理>

このように砂目立て処理されたアルミニウム板は、化学エッチング処理をされるのが好ましい。

- 10 化学エッチング処理としては、酸によるエッチングやアルカリによるエッチングが知られているが、エッチング効率の点で特に優れている方法として、アルカリ溶液を用いる化学エッチング処理（アルカリエッチング処理）が挙げられる。

- 本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、特に限定されないが、例
15 えば、カセイソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられる。

- アルカリエッチング処理の条件は、A1の溶解量が $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ となるような条件で行うのが好ましい。また、他の条件も、特に限定されないが、アルカリの濃度は $1 \sim 50$ 質量%であるのが好ましく、 $5 \sim 30$ 質量%
20 あるのがより好ましく、また、アルカリの温度は $20 \sim 100^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。

アルカリエッチング処理は、1種の方法に限らず、複数の工程を組み合わせる

ことができる。

なお、本発明においては、機械的粗面化処理の後、電気化学的粗面化処理の前にアルカリエッチング処理を行うこともできる。この場合、A1の溶解量は、 $0.05 \sim 30 \text{ g/m}^2$ とするのが好ましい。

- 5 アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗い（デスマット処理）が行われる。用いられる酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸が挙げられる。特に、電解粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度
- 10 の $15 \sim 65$ 質量%の硫酸と接触させる方法が挙げられる。

また、化学エッチング処理を酸性溶液で行う場合において、酸性溶液に用いられる酸は、特に限定されないが、例えば、硫酸、硝酸、塩酸が挙げられる。

酸性溶液の濃度は、 $1 \sim 50$ 質量%であるのが好ましい。

また、酸性溶液の温度は、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ であるのが好ましい。

- 15 この化学エッチング処理により、ピットの平均直径を上述した所望の大きさに制御すると同時に、ピットの内部に微細凹凸構造を形成することができる。微細な凹凸は、不定形であり、その円相当径（面積円相当径）は、例えば、 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ とすることができる。

- したがって、粗面化処理により中凹凸構造が形成されている場合は、この
- 20 アルカリエッチング処理による微細凹凸構造の形成により中小の二重凹凸構造が形成される。そして、粗面化処理により大中の二重凹凸構造が形成されている場合は、このアルカリエッチング処理による微細凹凸構造の形成により大中小

の三重凹凸構造が形成されることになる。

<陽極酸化処理>

以上のように処理されたアルミニウム板には、更に、陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。具

- 5 体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独のまたは2種以上を組み合わせた水溶液または非水溶液の中で、アルミニウム板に直流または交流を流すとアルミニウム板の表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

- この際、少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分
10 が電解液中に含まれていても構わない。更には、第2、第3の成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、第3の成分としては、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、塩化物イオン、リン酸イオン、フッ化物イオン、
15 亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン等の陰イオンが挙げられ、0～10000ppm程度の濃度で含まれていてもよい。

- 陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1～80質量%、液温－5～70℃、電流密度0.5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10～200秒で
20 あるのが適当である。

これらの陽極酸化処理の中でも、英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度で陽極酸化処理する方法が特に

好ましい。

本発明においては、陽極酸化皮膜の量は $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。 1 g/m^2 未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、 10 g/m^2 を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜の
5 量は、 $1.5 \sim 7 \text{ g/m}^2$ であるのがより好ましく、 $2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であるのが特に好ましい。

この際、マイクロポアに起因する感度低下を抑えるために、陽極酸化皮膜におけるマイクロポアの平均ポア径を $0 \sim 15 \text{ nm}$ とし、かつ、平均ポア密度を $0 \sim 400 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ とすることが好ましい。即ち、本発明の平版印刷版用支持
10 体においては、陽極酸化皮膜がマイクロポアを有しても有しなくてもよく、マイクロポアを有している場合には、その平均ポア径は 15 nm 以下であり、その平均ポア密度は $400 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以下であるのが好ましい。中でも、陽極酸化皮膜がマイクロポアを有しないのが、感度に優れる点で、好ましい。

<アルカリ金属ケイ酸塩処理>

15 上記のように処理して得られる陽極酸化皮膜が形成された平版印刷版用支持体を、必要に応じて、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を用いて浸せき処理する。処理条件は、特に限定されないが、例えば、濃度 $0.01 \sim 5.0$ 質量%の水溶液を用いて、温度 $5 \sim 40^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 60$ 秒間浸せきし、その後、流水により洗浄する。より好ましい浸せき処理温度は $10 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、より好ましい浸せき
20 時間は $2 \sim 20$ 秒間である。

本発明に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩は、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。

アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を適当量含有してもよい。

また、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、アルカリ土類金属塩または4族（第ⅣA族）金属塩を含有してもよい。アルカリ土類金属塩としては、例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム等の硝酸塩；硫酸塩；塩酸塩；リン酸塩；酢酸塩；シュウ酸塩；ホウ酸塩が挙げられる。4族（第ⅣA族）金属塩としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが挙げられる。これらのアルカリ土類金属塩および4族（第ⅣA族）金属塩は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

アルカリ金属ケイ酸塩処理によって吸着するSi量は蛍光X線分析装置により測定され、その吸着量は約1.0～15.0mg/m²であるのが好ましい。

このアルカリ金属ケイ酸塩処理により、平版印刷版用支持体表面のアルカリ現像液に対する耐溶解性向上効果が得られ、アルミニウム成分の現像液中への溶出が抑制されて、現像液の疲労に起因する現像カスの発生を低減することができる。

<封孔処理>

陽極酸化処理後、所望により、封孔処理を行ってもよい。封孔処理は陽極酸化処理された支持体を、熱水または無機塩もしくは有機塩を含む熱水溶液に浸せきさせる方法、水蒸気浴に曝す方法等によって行われる。具体的には、例え

ば、特開平4-176690号公報や特開平11-301135号公報に記載の加圧水蒸気や熱水による封孔処理が挙げられる。

本発明の平版印刷版用支持体において、封孔処理を行う場合には、封孔処理後の陽極酸化皮膜におけるマイクロポアの平均ポア径が0～15nm、平均ポア密度が0～400個/ μm^2 であれば好ましいのであって、封孔処理前の陽極酸化皮膜におけるマイクロポアがこれらを満たしていなくてもよい。

<界面制御処理>

また、陽極酸化処理後、所望により、親水化処理等の界面制御処理を実施してもよい。

10 界面制御処理としては、上述したアルカリ金属ケイ酸塩処理のほかに、特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムや、米国特許第3,276,868号明細書、同第4,153,461号明細書および同第4,689,272号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

15 上記の各項目で記載した各処理の詳細については、公知の条件を適宜採用することができる。また、本明細書に挙げた文献の内容は、引用して本明細書の内容とする。

本発明の第一の態様の平版印刷版用支持体は、表面の見掛け面積に対する実面積の割合が1.3～1.8倍、好ましくは1.3～1.7倍、より好ましくは1.3～1.6倍である。支持体の表面の見掛け面積に対する実面積の割合が20 1.3～1.8倍であるので、感光層と支持体との密着性に優れ、ひいては平版印刷版の耐刷性等に優れる。

また、本発明の第一の態様の平版印刷版用支持体は、平均直径が0.3～1.0 μm 、好ましくは0.3～0.8 μm で、平均深さが0.05～0.4 μm 、好ましくは0.05～0.3 μm で、内部に好ましくは波長0.005～0.1 μm 、より好ましくは0.05～0.1 μm の微細凹凸構造を有するピットを表面に有する。これにより、平版印刷版原版としたときに感光層の表面の形状が滑らかなものとなる。

更に、本発明の第一の態様の平版印刷版用支持体は、表面の見掛け面積に対するピットの見掛け面積の割合が90%以上、好ましくは95%以上である。これにより、平版印刷版原版としたときの感光層と支持体との密着性に優れ、ひいては平版印刷版の耐刷性等に優れる。

更に、本発明の第一の態様の平版印刷版用支持体は、表面が大中小の三重凹凸構造を有し、大凹凸構造の波長が3～10 μm であり、中凹凸構造がピットであり、小凹凸構造がピットの微細凹凸構造であるのが好ましい。このような構造を有すると、平版印刷版の耐刷性や保水性がより好ましいものとなる。

15 [画像形成層]

本発明の平版印刷版原版は、上記のようにして得られた本発明の平版印刷版用支持体上に、加熱によりアルカリ可溶化する感光層を設けてなる。好ましくは、本発明の平版印刷版用支持体上に、アルカリ易溶性の中間層を設けた後、加熱によりアルカリ可溶化する感光層を設けてなる。以下、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感光層について説明する。

<中間層>

本発明の平版印刷版原版におけるアルカリ易溶性の中間層は、アルカリ易溶性

の層であれば特に限定されないが、酸基を有するモノマーを有する重合体を含有するのが好ましく、酸基を有するモノマーおよびオニウム基を有するモノマーを有する重合体を含有するのがより好ましい。なお、本発明の平版印刷版原版には、以下に説明する「中間層」および「感光層」のような2層構成をとるもの

- 5 のほか、1層の感光層において、平版印刷版用支持体側におけるアルカリに対する溶解性が、表面側における溶解性より高くなっているような構成のものが好適な態様として含まれる。

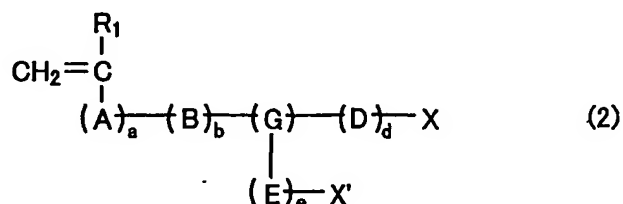
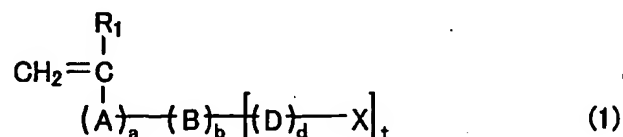
- 以下、中間層に含有される重合体について詳しく説明する。中間層に含有される重合体は、少なくとも酸基を有するモノマーを重合してなる化合物であり、好ましくは、酸基を有するモノマーおよびオニウム基を有するモノマーを重合してなる化合物である。

- ここで、酸基としては、酸解離指数 (pK_a) が7以下の酸基が好ましく、より好ましくは $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_3-$ 、 $-SO_2NHSO_3-$ であり、特に好ましくは $-COOH$ である。

また、オニウム基として好ましいものは、周期律表15族(第VB族)または16族(第VIB族)の原子を含有するオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子または硫黄原子を含有するオニウム基であり、特に好ましくは窒素原子を含有するオニウム基である。

- 20 本発明に用いられる重合体は、好ましくは、主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマー、ウレタン樹脂、ポリエステルまたはポリアミドであることを特徴とする重合体化合物である。よ

り好ましくは、この重合体の主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーであることを特徴とする重合体化合物である。特に好ましくは、酸基を有するモノマーが下記の一般式（１）または一般式（２）で表される化合物であり、オニウム基を有するモノマーが後記の一般式（３）、一般式（４）または一般式（５）で表される化合物であることを特徴とする重合体化合物である。



式中、Aは2価の連結基を表す。Bは芳香族基または置換芳香族基を表す。DおよびEはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Gは3価の連結基を表す。XおよびX'はそれぞれ独立してpKaが7以下の酸基またはそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を表す。R₁は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。a、b、dおよびeはそれぞれ独立して0または1を表す。tは1～3の整数である。

酸基を有するモノマーの中でより好ましくは、Aは-COO-または-CONH-を表し、Bはフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基はヒドロキシ基、ハロゲン原子またはアルキル基である。DおよびEはそれぞれ独立

してアルキレン基または分子式が $C_n H_{2n}O$ 、 $C_n H_{2n}S$ または $C_n H_{2n+1}N$ で表される2価の連結基を表す。Gは分子式が $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_n H_{2n-1}O$ 、 $C_n H_{2n-1}S$ または $C_n H_{2n}N$ で表される3価の連結基を表す。ただし、ここで、nは1～12の整数を表す。XおよびX'はそれぞれ独立してカルボン

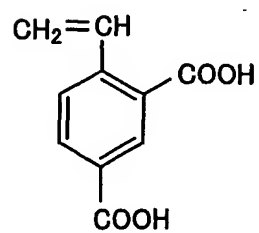
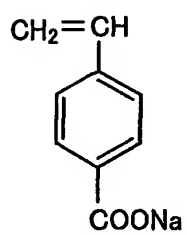
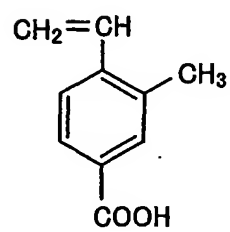
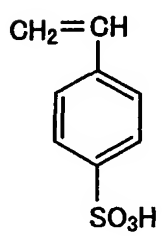
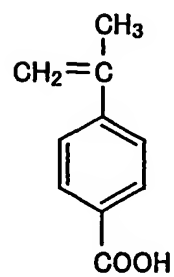
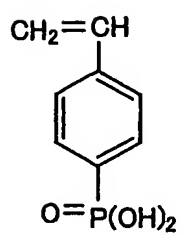
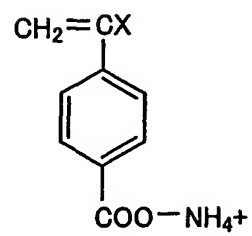
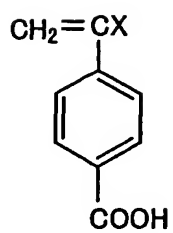
- 5 酸、スルホン酸、ホスホン酸、硫酸モノエステルまたはリン酸モノエステルを表す。R₁は水素原子またはアルキル基を表す。a、b、dおよびeはそれぞれ独立して0または1を表すが、aとbは同時に0ではない。酸基を有するモノマーの中で特に好ましくは一般式(1)で示す化合物であり、Bはフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基はヒドロキシ基または炭素数1～3
- 10 のアルキル基である。DおよびEはそれぞれ独立して炭素数1～2のアルキレン基または酸素原子で連結した炭素数1～2のアルキレン基を表す。R₁は水素原子またはアルキル基を表す。Xはカルボン酸基を表す。aは0であり、bは1である。

酸基を有するモノマーの具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に

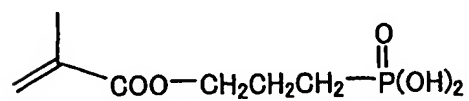
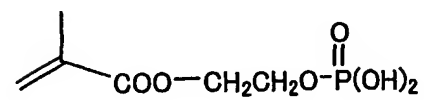
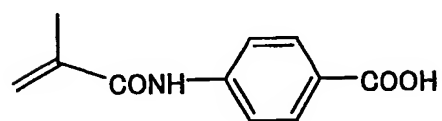
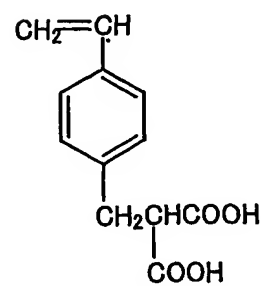
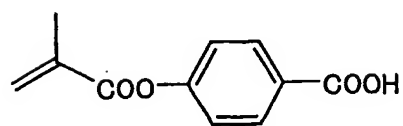
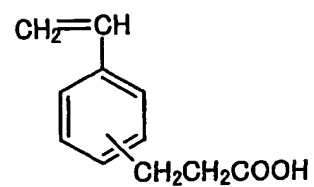
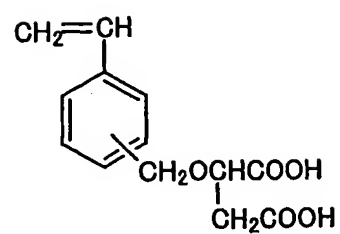
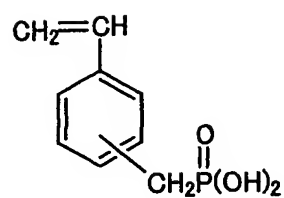
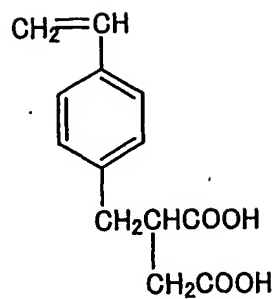
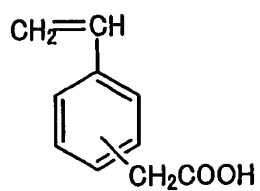
- 15 限定されるものではない。

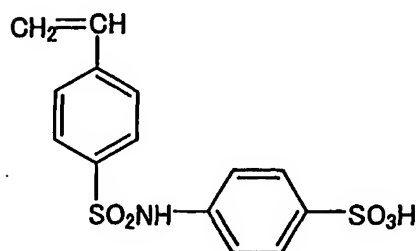
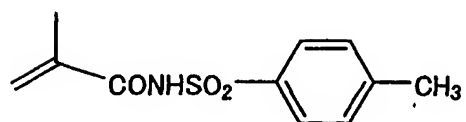
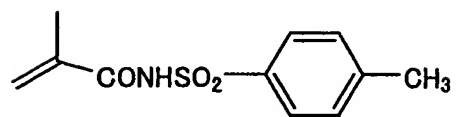
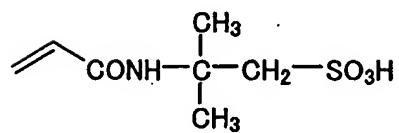
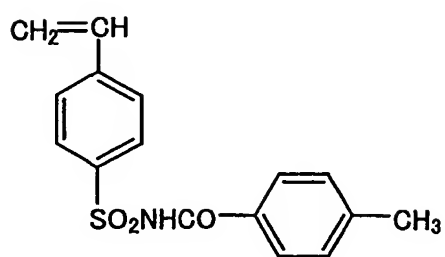
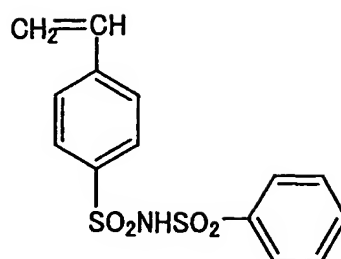
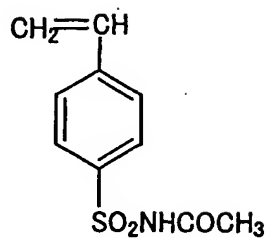
(酸基を有するモノマーの具体例)

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸

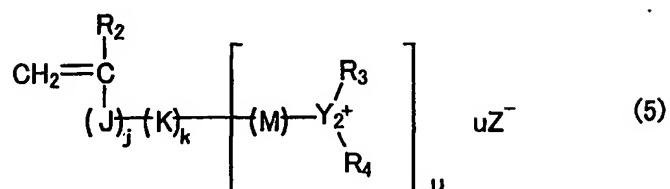
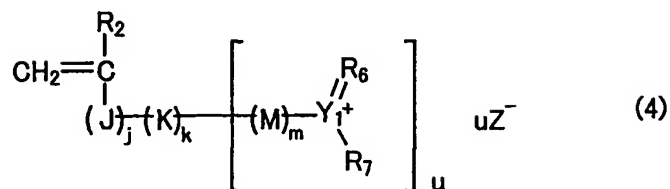
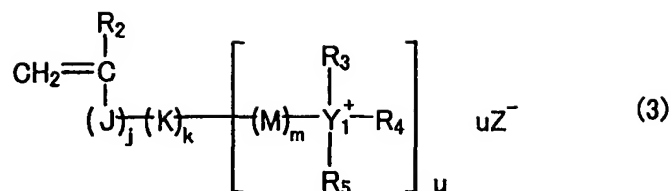


24





つぎに、オニウム基を有するモノマーである、下記一般式（３）、（４）または（５）で表されるポリマーについて説明する。



式中、Jは2価の連結基を表す。Kは芳香族基または置換芳香族基を表す。Mはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Y₁は周期率表15族（第VB族）の原子を表し、Y₂は周期率表16族（第VIB族）の原子を表す。Z⁻は対アニオンを表す。R₂は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。R₃、R₄、R₅およびR₇はそれぞれ独立して水素原子または、場合によっては置換基が結合してもよいアルキル基、芳香族基もしくはアラルキル基を表し、R₆はアルキリジン基または置換アルキリジンを表すが、R₃とR₄またはR₆とR₇はそれぞれ結合して環を形成してもよい。j、kおよびmはそれぞれ独立して0または1を表す。uは1～3の整数を表す。

オニウム基を有するモノマーの中でより好ましくは、Jは-COO-または-CONH-を表し、Kはフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基はヒドロキシ基、ハロゲン原子またはアルキル基である。Mはアルキレン基ま

たは分子式が $C_n H_{2n} O$ 、 $C_n H_{2n} S$ もしくは $C_n H_{2n+1} N$ で表される2価の連結基を表す。ただし、ここで、 n は1～12の整数を表す。 Y_1 は窒素原子またはリン原子を表し、 Y_2 は硫黄原子を表す。 Z^- はハロゲンイオン、 PF_6^- 、 BF_4^- または $R_8 SO_3^-$ を表す。 R_2 は水素原子またはアルキル基を表す。

- 5 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_7 はそれぞれ独立して水素原子または、場合によっては置換基が結合してもよい炭素数1～10のアルキル基、芳香族基もしくはアラルキル基を表し、 R_6 は炭素数1～10のアルキリジン基または置換アルキリジンを表すが、 R_3 と R_4 、および、 R_6 と R_7 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 j 、 k および m はそれぞれ独立して0または1を表す
- 10 が、 j と k は同時に0ではない。 R_8 は置換基が結合してもよい炭素数1～10のアルキル基、芳香族基またはアラルキル基を表す。

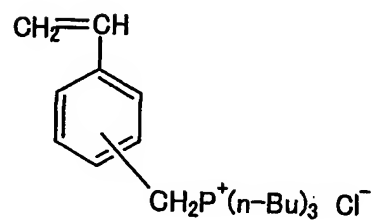
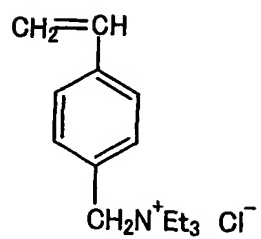
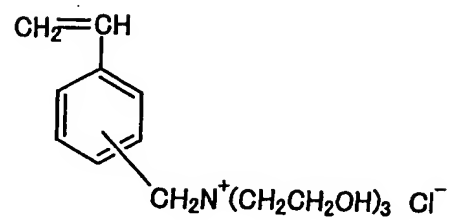
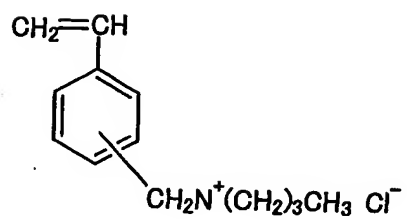
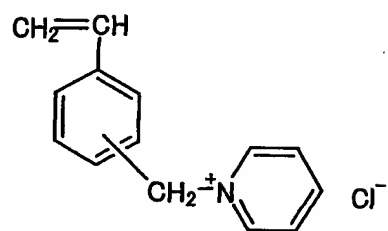
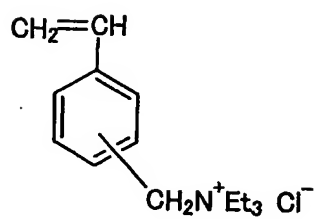
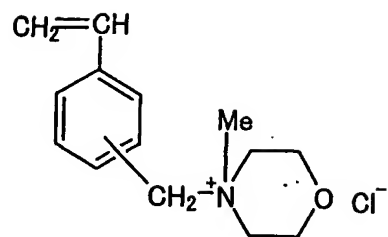
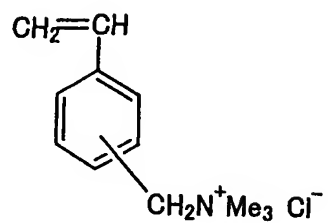
オニウム基を有するモノマーの中で特に好ましくは、 K はフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基は水素原子または炭素数1～3のアルキル基である。 M は炭素数1～2のアルキレン基または酸素原子で連結した炭素

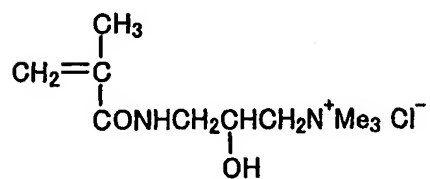
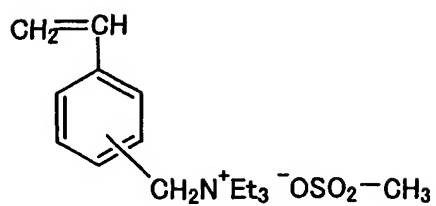
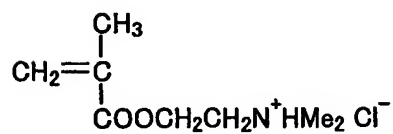
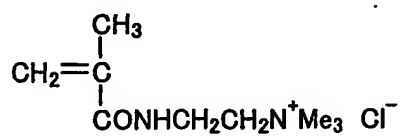
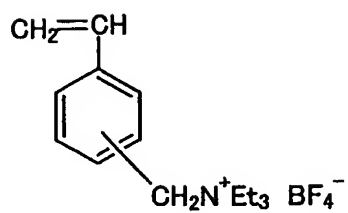
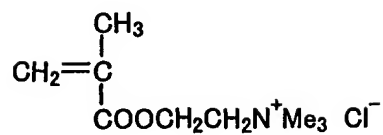
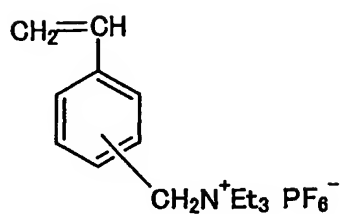
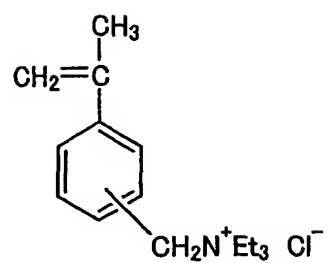
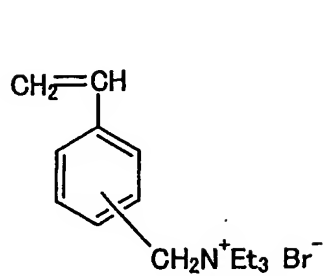
15 数1～2のアルキレン基を表す。 Z^- は塩素イオンまたは $R_8 SO_3^-$ を表す。

R_2 は水素原子またはメチル基を表す。 j は0であり、 k は1である。 R_8 は炭素数1～3のアルキル基を表す。

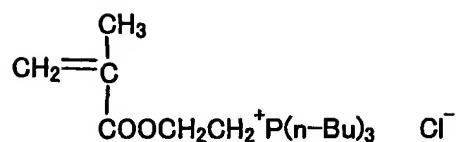
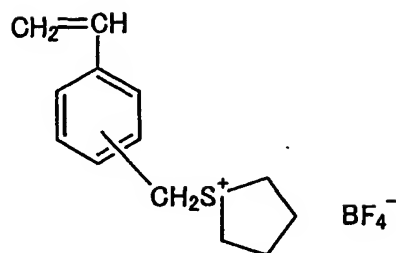
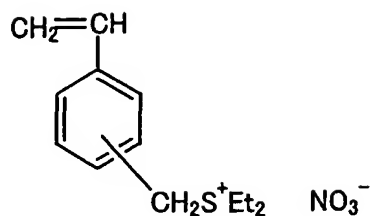
オニウム基を有するモノマーの具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。

(オニウム基を有するモノマーの具体例)





30



酸基を有するモノマーは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよく、また、オニウム基を有するモノマーは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。更に、本発明に用いられる重合体は、モノマー、組成比または分子量の異なるものを2種以上混合して用いてもよい。この際、酸基を有するモノマーを重合成分として有する重合体は、酸基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましく、また、オニウム基を有するモノマーを重合成分として有する重合体は、オニウム基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましい。

更に、これらの重合体は、以下の(1)～(14)に示す重合性モノマーから

選ばれる少なくとも1種を共重合成分として含んでいてもよい。

(1) N-(4-ヒドロキシフェニル) アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド、o-、m-またはp-ヒドロキシスチレン、o-またはm-ブロモ-p-ヒドロキシスチレン、o-またはm-クロル-p-ヒドロキシスチレン、o-、m-またはp-ヒドロキシフェニル
5 アクリレートまたはメタクリレート等の芳香族ヒドロキシ基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシスチレン類、

(2) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびその
10 のハーフエステル、イタコン酸、無水イタコン酸およびそのハーフエステル等の不飽和カルボン酸、

(3) N-(o-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル) ナフチル] アクリル
15 アミド、N-(2-アミノスルホニルエチル) アクリルアミド等のアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル) ナフチル] メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル) メタクリルアミド等の
20 メタクリルアミド類、また、o-アミノスルホニルフェニルアクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル) アクリレート等の

アクリル酸エステル類等の不飽和スルホンアミド、*o*-アミノスルホン
フェニルメタクリレート、*m*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*p*-
アミノスルホンフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホン
フェニルナフチル)メタクリレート等のメタクリル酸エステル類等の不飽和
5 スルホンアミド、

(4) トシルアクリルアミドのように置換基があってもよいフェニルスルホニ
ルアクリルアミド、およびトシルメタクリルアミドのような置換基があってもよ
いフェニルスルホンメタクリルアミド、

(5) 脂肪族ヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸
10 エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシ
エチルメタクリレート、

(6) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル
酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘ
キシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、
15 アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジル
アクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレート等の(置換)アクリル酸
エステル、

(7) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メ
タクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸
20 シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸
ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチ
ル、グリシジルメタクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート等の

(置換)メタクリル酸エステル、

- (8) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、
N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタ
クリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、
5 N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N
-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N
-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアク
リルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミ
ド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリル
10 アミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミド等のアクリルアミドま
たはメタクリルアミド、

(9) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシ
エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、
オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、

- 15 (10) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安
息香酸ビニル等のビニルエステル類、

(11) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチル
スチレン等のスチレン類、

- (12) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、
20 フェニルビニルケトン等のビニルケトン類、

(13) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等の
オレフィン類、

(14) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニル
ピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

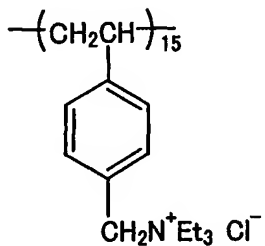
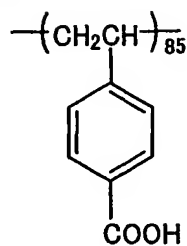
なお、ここで使用する重合体には酸基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましく、また、オニウム基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましい。更に、酸基を有するモノマーが20モル%以上含まれると、アルカリ現像時の溶解除去が一層促進され、オニウム基を有するモノマーが1モル%以上含まれると酸基との相乗効果により密着性が一層向上される。また、酸基を有する構成成分は単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよく、また、オニウム基を有するモノマーは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。更に、本発明に用いられる重合体は、モノマー、組成比または分子量の異なるものを2種以上混合して用いてもよい。つぎに、本発明に用いられる重合体の代表的な例を以下に示す。なお、ポリマー構造の組成比はモル百分率を表す。

代表的な高分子化合物の具体例

構造

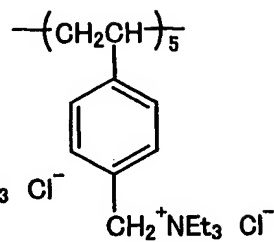
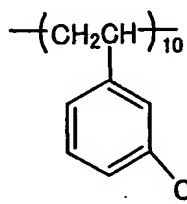
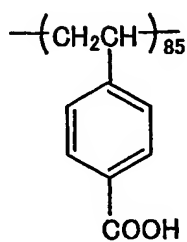
数平均分子量 (Mn)

No.1



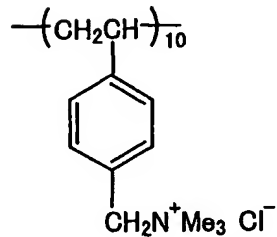
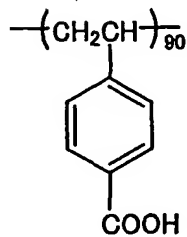
2,100

No.2



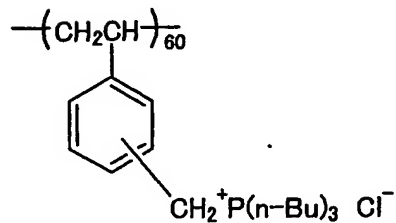
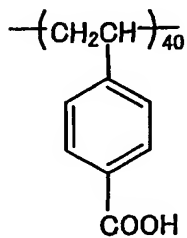
4,800

No.3



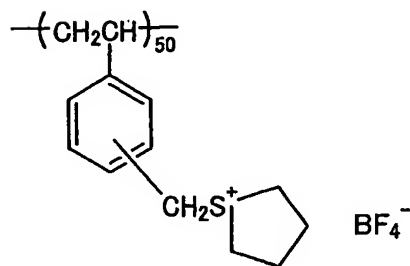
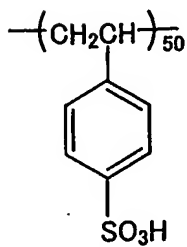
3,200

No.4



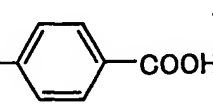
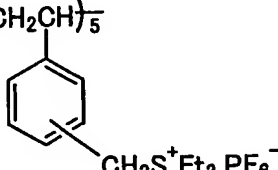
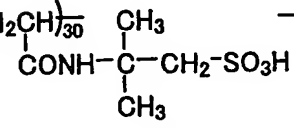
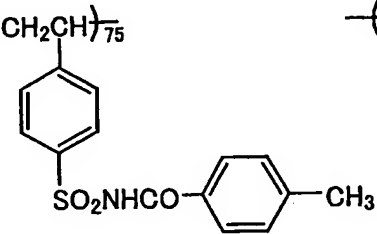
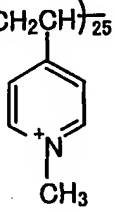
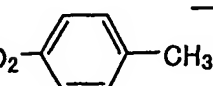
2,300

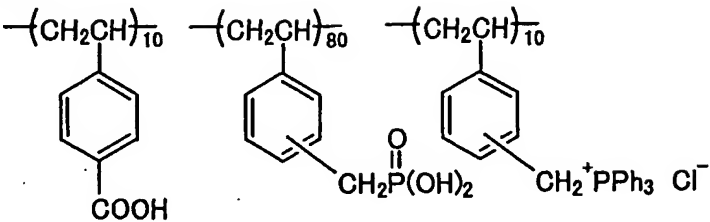
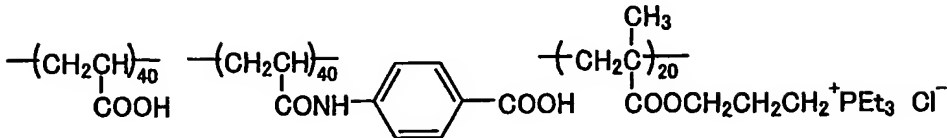
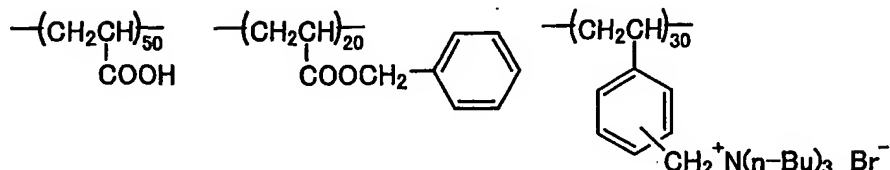
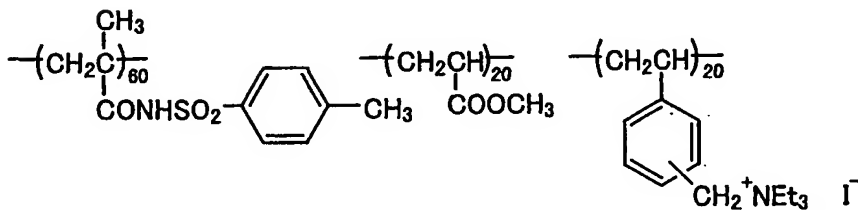
No.5

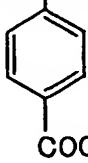
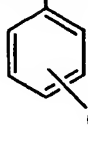
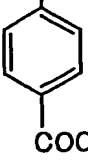
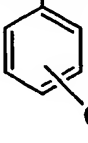

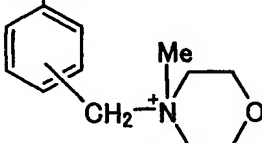
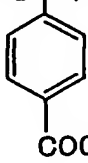
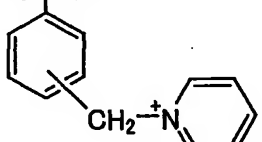
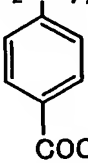
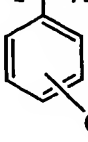
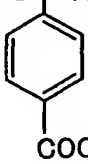
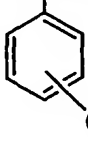
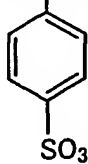
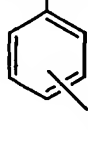


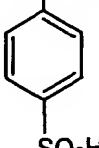
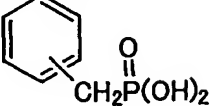
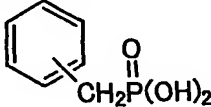
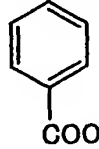
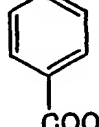
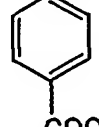
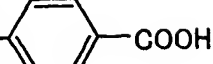
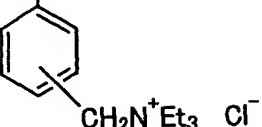
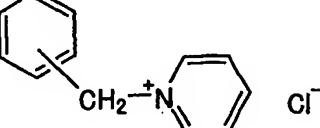
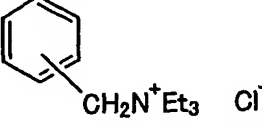
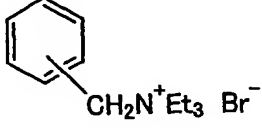
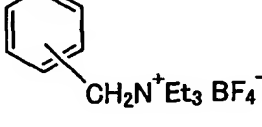
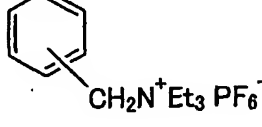
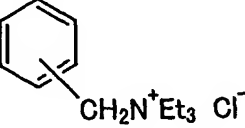
1,400

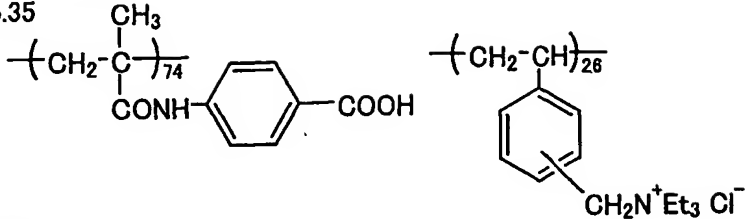
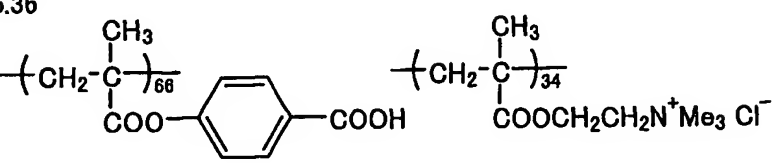
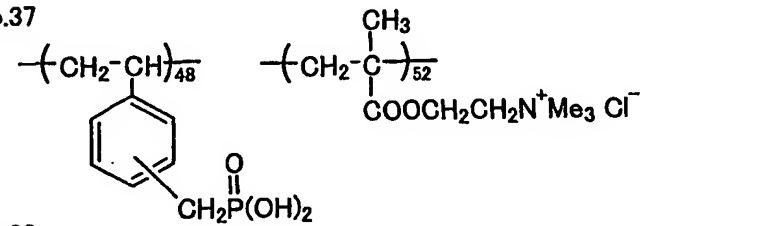
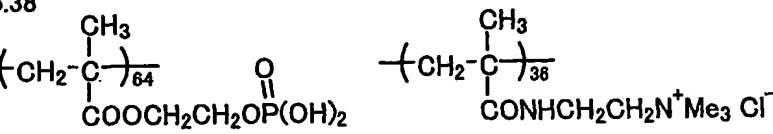
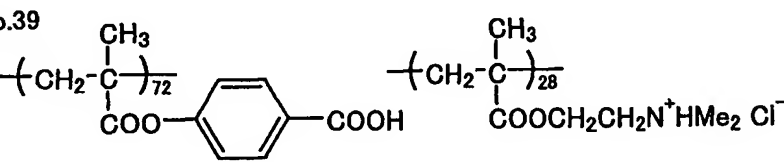
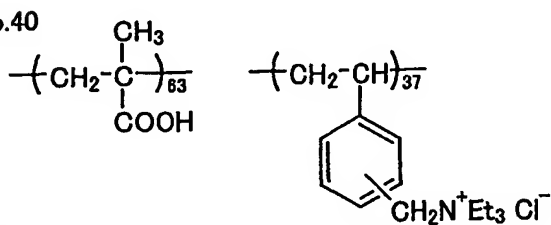
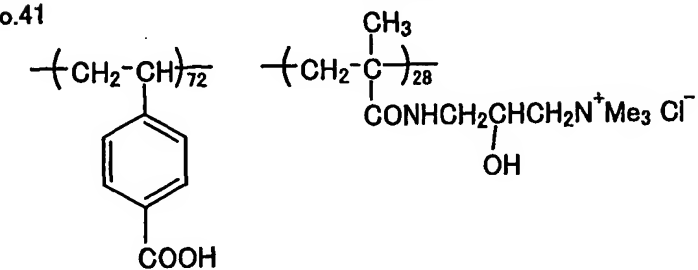
構造	数平均分子量 (Mn)
<p>No.6</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{20}\text{--}$ <p>SO_3Na</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{80}\text{--}$ <p>$\text{CH}_2^+\text{N}(\text{n-Bu})_3 \text{PF}_6^-$</p> </div> </div>	4,500
<p>No.7</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{70}\text{--}$ <p>$\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2$</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{30}\text{--}$ <p>$\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3 \text{Cl}^-$</p> </div> </div>	5,000
<p>No.8</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{60}\text{--}$ <p>COOH</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{30}\text{--}$ <p>$\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{Br}^-$</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{10}\text{--}$ </div> </div>	1,000
<p>No.9</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{C})_{20}\text{--}$ <p>COOH</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{C})_{70}\text{--}$ <p>COOCH_3</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{C})_{10}\text{--}$ <p>$\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$</p> </div> </div>	1,300
<p>No.10</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{70}\text{--}$ <p>COOH</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{15}\text{--}$ <p>$\text{CH}_2\text{--N}^+(\text{pyridine}) \text{Cl}^-$</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{CH})_{15}\text{--}$ <p>$\text{CH}_2\text{--N}^+(\text{morpholine}) \text{Cl}^-$</p> </div> </div>	2,900
<p>No.11</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{C})_{30}\text{--}$ <p>$\text{COO--C}_6\text{H}_4\text{--COOH}$</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{--}(\text{CH}_2\text{C})_{70}\text{--}$ <p>$\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{Br}^-$</p> </div> </div>	800

構造	数平均分子量 (Mn)
No.12 $\text{---}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OP(OH)}_2}{\text{C}}})_{55}\text{---}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CONHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{N(CH}_3)_3}{\text{C}}})_{45}\text{---}$	300
No.13 $\text{---}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CONH---}}{\text{C}}})_{95}\text{---}$  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_5\text{---}$ 	1,900
No.14 $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{30}\text{---}$  $\text{---}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{C}}})_{30}\text{---}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{(CH}_3)_2}{\text{C}}})_{40}\text{---}$	4,100
No.15 $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{75}\text{---}$  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{25}\text{---}$ 	3,500
No.16 $\text{---}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CONHSO}_2\text{---}}{\text{C}}})_{30}\text{---}$  $\text{---}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}})_{40}\text{---}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{P}^+(\text{n-Bu})_3}{\text{C}}})_{30}\text{---}$	3,000

構造	数平均分子量 (Mn)
<p>No.17</p> 	3,300
<p>No.18</p> 	600
<p>No.19</p> 	5,000
<p>No.20</p> 	2,400

構造	分子量(Mw)	
No.21 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{83}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{17}\text{-}$ 	3.2万
No.22 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{15}\text{-}$ 	2.8万
No.23 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{73}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{27}\text{-}$ 	2.6万
No.24 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{84}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{38}\text{-}$ 	4.1万
No.25 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{76}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{24}\text{-}$ 	1.1万
No.26 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{88}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{12}\text{-}$ 	1.7万
No.27 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{58}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{42}\text{-}$ 	3.6万

構造	分子量(Mw)
No.28 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{73}\text{-}$ 	2.2万
No.29 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{51}\text{-}$ 	4.4万
No.30 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{51}\text{-}$ 	1.9万
No.31 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{85}\text{-}$ 	2.8万
No.32 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{85}\text{-}$ 	2.8万
No.33 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{85}\text{-}$ 	2.8万
No.34 $\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COO-))}_{78}\text{-}$ 	3.4万
$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{27}\text{-}$ 	
$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{49}\text{-}$ 	
$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{49}\text{-}$ 	
$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{15}\text{-}$ 	
$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{15}\text{-}$ 	
$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{15}\text{-}$ 	
$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{22}\text{-}$ 	

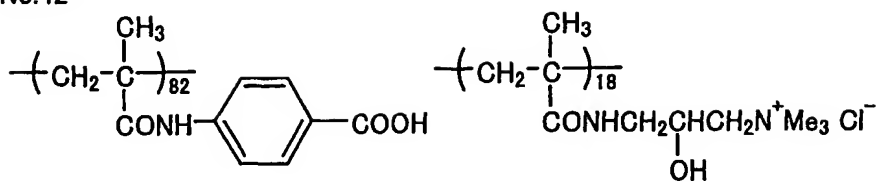
構造	分子量(Mw)
No.35 	4.2万
No.36 	1.3万
No.37 	1.5万
No.38 	4.6万
No.39 	3.4万
No.40 	6.3万
No.41 	2.5万

42

構造

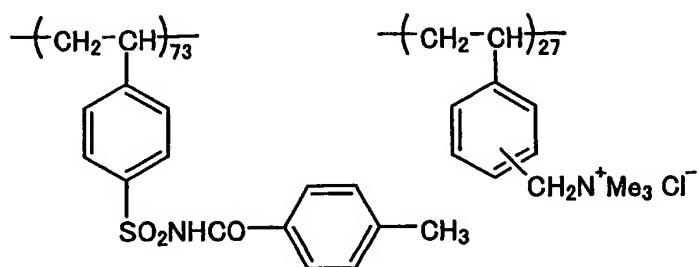
分子量(Mw)

No.42



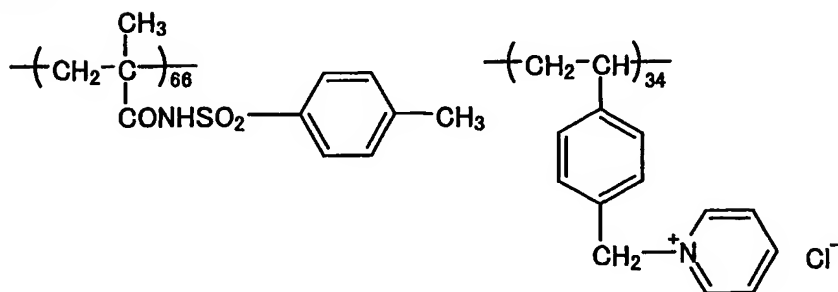
2.5万

No.43



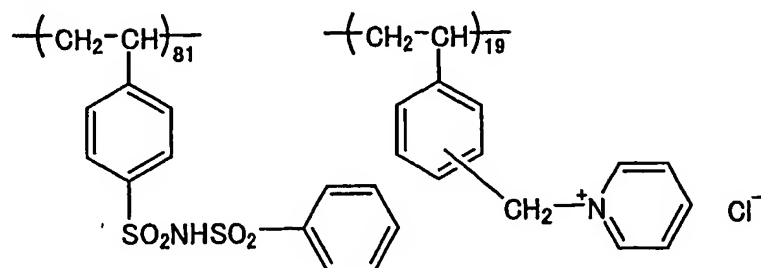
3.3万

No.44

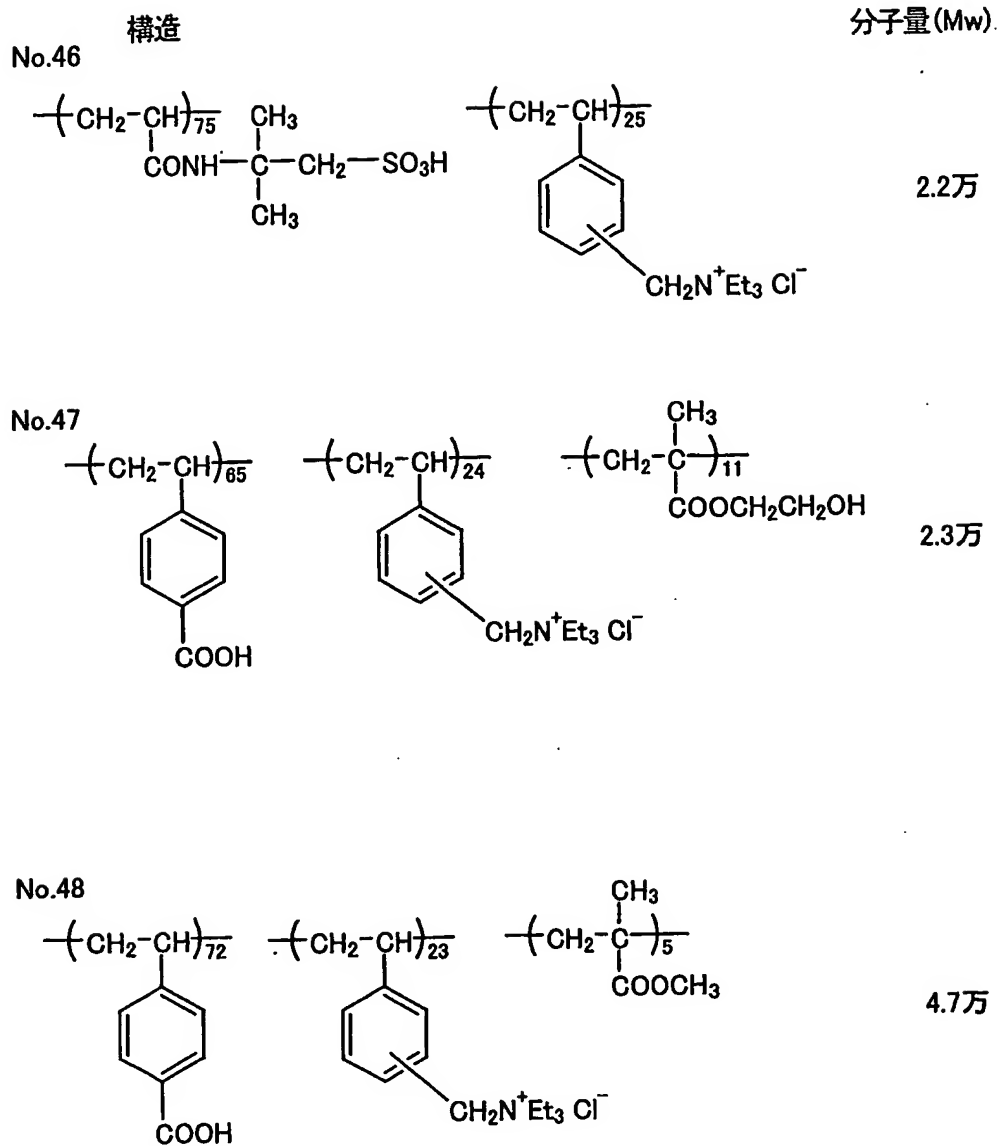


4.1万

No.45



1.4万



本発明に用いられる重合体は、一般にはラジカル連鎖重合法を用いて製造することができる(“Textbook of Polymer Science” 3rd ed. (1984) F. W. Billmeyer, A Wiley-Interscience Publication参照)。

本発明に用いられる重合体の分子量は広範囲であってもよいが、光散乱法を用いて測定したとき、重量平均分子量(M_w)が500~2,000,000であ

- るのが好ましく、1,000～600,000の範囲であるのがより好ましい。
- また、NMR測定における末端基と側鎖官能基との積分強度より算出される数平均分子量 (M_n) が300～500,000であるのが好ましく、500～100,000の範囲であるのがより好ましい。分子量が上記の範囲よりも小さいと、基板との密着力が弱くなり、耐刷性の劣化が生じる場合がある。一方、分子量が上記の範囲を超えて大きくなると、支持体への密着力が強くなりすぎ、非画像部の感光層残渣を十分に除去することができなくなる場合がある。また、この重合体中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。
- 10 上記範囲の分子量を有する重合体は、対応する単量体を共重合する際に、重合開始剤および連鎖移動剤を併用し、添加量を調整することより得ることができる。なお、連鎖移動剤とは、重合反応において連鎖移動反応により、反応の活性点を移動させる物質のことをいい、その移動反応の起こりやすさは、連鎖移動定数 C_s で表される。本発明で用いられる連鎖移動剤の連鎖移動定数 $C_s \times 10^4$ (60℃) は、0.01以上であるのが好ましく、0.1以上であるのがより好ましく、1以上であるのが特に好ましい。重合開始剤としては、ラジカル重合の際に一般によく用いられる過酸化物、アゾ化合物、レドックス開始剤をそのまま利用することができる。これらの中でアゾ化合物が特に好ましい。

- 連鎖移動剤の具体例としては、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化合物、
- 20 イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類、2-メチル-1-ブテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等のオレフィン類、エタントール、ブタントール、ドデカントール、メルカプト

エタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカ
プトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチル
ジスルフィド、*sec*-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスル
フィド、チオサルチル酸、チオフェノール、チオクレゾール、ベンジルメルカプ
5 タン、フェネチルメルカプタン等の含硫黄化合物が挙げられるが、これらに限定
されるものではない。

より好ましくは、エタンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、メル
カプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、
メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、
10 エチルジスルフィド、*sec*-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジス
ルフィド、チオサルチル酸、チオフェノール、チオクレゾール、ベンジルメルカ
プタン、フェネチルメルカプタンであり、特に好ましくは、エタンチオール、ブ
タンチオール、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトブ
ロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、
15 メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、*sec*-ブ
チルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィドである。

また、この重合体中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、
20 質量%以下であることが好ましく、また10質量%以下であることが更に好
ましい。

20 つぎに、本発明に用いられる重合体の合成例を示す。

〔合成例1〕

重合体（No. 1）の合成 *p*-ビニル安息香酸（北興化学工業社製）

50.4 g、トリエチル（p-ビニルベンジル）アンモニウムクロリド
15.2 g、メルカプトエタノール1.9 gおよびメタノール153.1 g
を2 L容の三口フラスコに取り、窒素気流下かくはんしながら、加熱し60℃
に保った。この溶液に2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2.8 gを
5 加え、そのまま30分間かくはんを続けた。その後、この反応液に、p-ビニル
安息香酸201.5 g、トリエチル（p-ビニルベンジル）アンモニウムクロリ
ド60.9 g、メルカプトエタノール7.5 gおよび2, 2'-アゾビス（イソ
酪酸）ジメチル11.1 gをメタノール612.3 gに溶解させた溶液を2時間
かけて滴下した。滴下終了後、温度を65℃に上げ、窒素気流下10時間かくは
10 んを続けた。反応終了後、室温まで放冷すると、この反応液の収量は1132 g
であり、その固形分濃度は30.5質量%であった。更に、得られた生成物の数
平均分子量（ M_n ）を ^{13}C -NMRスペクトルより求めた結果、その値は
2100であった。

〔合成例2〕

15 重合体（No. 2）の合成トリエチル（p-ビニルベンジル）アンモニウムク
ロリドの代わりに、トリエチル（ビニルベンジル）アンモニウムクロリド
のm/p体（2/1）混合物を用い、メルカプトエタノールの代わりに
メルカプトプロピオン酸エチルを用いた以外は、合成例1と同様の操作を行い、
数平均分子量（ M_n ）4,800の重合体を得た。

20 〔合成例3〕

重合体（No. 25）の合成p-ビニル安息香酸（北興化学工業社製）
146.9 g（0.99 mol）、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム

クロリド44. 2 g (0. 21 mmol) および2-メトキシエタノール446 gを1 L容の三口フラスコに取り、窒素気流下かくはんしながら、加熱し75℃に保った。つぎに、2, 2-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル2, 76 g (12 mmol)を加え、かくはんを続けた。2時間後、2, 2-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル2, 76 g (12 mmol)を追加した。更に、2時間後、2, 2-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル2, 76 g (12 mmol)を追加した。2時間かくはんした後、室温まで放冷した。この反応液をかくはん下、12 Lの酢酸エチル中に注いだ。析出する固体をろ取し、乾燥した。その収量は189. 5 gであった。得られた固体は光散乱法で分子量測定を行った結果、重量平均分子量(M_w)は3. 2万であった。

本発明に用いられる他の重合体も同様の方法で合成される。

また、本発明の平版印刷版原版の中間層には、前記重合体に加え、下記一般式(6)で示される化合物を添加することもできる。



(式中、R₁は炭素数6～14のアリーレン基を表し、mおよびnは独立して1～3の整数を表す。)

上記一般式(6)で示される化合物について、以下に説明する。R₁で表されるアリーレン基の炭素数は6～14であるのが好ましく、6～10であるのがより好ましい。R₁で表されるアリーレン基として具体的には、例えば、フェニレン基、ナフチル基、アンスリル基、フェナスリル基が挙げられる。R₁で表されるアリーレン基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10

のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数6～10のアリール基、カルボン酸エステル基、アルコキシ基、フェノキシ基、スルホン酸エステル基、ホスホン酸エステル基、スルホニルアミド基、ニトロ基、ニトリル基、アミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、トリエチルアンモニウムクロライド基等で置換されていてもよい。

一般式(6)で示される化合物の具体的な例としては、例えば、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、10-ヒドロキシ-9-アントラセンカルボン酸が挙げられる。ただし、上記の具体例に限定されるものではない。また、一般式(6)で示される化合物を単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

本発明に用いられる上記重合体と、必要に応じて添加される上記一般式(6)で示される化合物を含む中間層は、上述した平版印刷版用支持体上に種々の方法により塗布して設けられる。

この中間層を設ける方法としては、例えば、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤またはこれらの有機溶剤と水との混合溶剤に本発明に用いられる重合体および必要に応じて添加される一般式(6)で示される化合物を溶解させた溶液を平版印刷版用支持体上に塗布し乾燥して設ける塗布方法、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤またはこれらの有機溶剤と水との混合溶剤に、本発明に用いられる重合体および必要に応じて添加される一般

式(6)で示される化合物を溶解させた溶液に、平版印刷版用支持体を浸せきした後、水洗または空気等によって洗浄し乾燥して設ける方法を挙げることができる。

- 前者の方法では、上記化合物の合計で0.005～10質量%の濃度の溶液を
- 5 種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等のいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.005～20質量%、好ましくは0.01%～10質量%であり、浸せき温度は0℃～70℃、好ましくは5～60℃であり、浸せき時間は0.1秒～5分、好ましくは0.5秒～120秒である。
- 10 上記の溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸等の無機酸、ニトロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の有機スルホン酸、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸、安息香酸、クマル酸、リンゴ酸等の有機カルボン酸等種々有機酸性物質、ナフタレンスルホニルクロライド、ベンゼンスルホニルクロライド等
- 15 の有機クロライド等によりpHを調整し、pH=0～12、より好ましくはpH=0～6の範囲で 사용할 こともできる。

また、平版印刷版の調子再現性改良のために紫外光や可視光、赤外光等を吸収する物質を添加することもできる。

- 本発明の平版印刷版原版の中間層を構成する化合物の乾燥後の被覆量は、合計
- 20 で1～100mg/m²が適当であり、好ましくは2～70mg/m²である。
- 上記被覆量が1mg/m²よりも少ないと十分な効果が得られない場合がある。
- また、100mg/m²よりも多い場合も同様である。

<感光層>

本発明の平版印刷版原版における加熱によりアルカリ可溶化する感光層は、赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物（以下、単に「感光性組成物」ともいう。）を含有する。

- 5 感光層に含まれる赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物は、少なくとも、（A）アルカリ可溶性高分子化合物、（B）該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、および（C）光を吸収して発熱する化合物を含有し、更に必要に応じて、（D）その他の成分を含有する。

10 （A）アルカリ可溶性高分子化合物

本発明に使用されるアルカリ可溶性高分子化合物は、特に限定されず従来公知のものをを用いることができるが、（1）フェノール性ヒドロキシ基、（2）スルホンアミド基、および（3）活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であるのが好ましい。例えば、以下のものが挙げられるが、これら

- 15 に限定されるものではない。

（1）フェノール性ヒドロキシ基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（m-、p-およびm-/p-混合のいずれ
20 でもよい。）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。

フェノール性ヒドロキシ基を有する高分子化合物としてはこの他に、側

鎖にフェノール性ヒドロキシ基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。

側鎖にフェノール性ヒドロキシ基を有する高分子化合物としては、フェノール性ヒドロキシ基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合させ、または、該モノマーに他の重合性

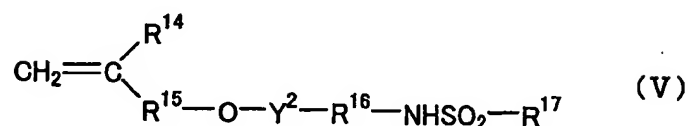
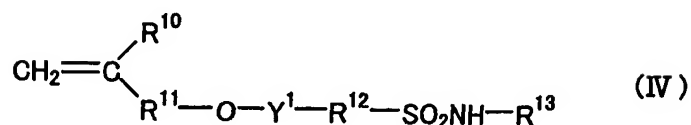
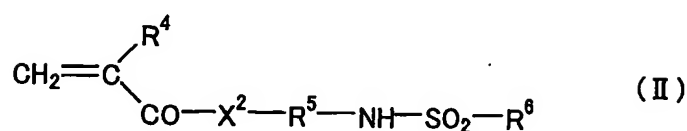
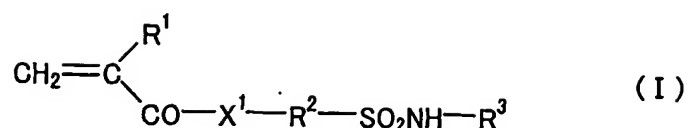
5 モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

フェノール性ヒドロキシ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、フェノール性ヒドロキシ基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル；ヒドロキシスチレンが挙げられる。具体的には、N-（2-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-（2-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（3-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（4-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（2-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、2-（3-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、2-（4-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性ヒドロキシ基を有する樹脂は、2種以上を組み合わせ使用して

もよい。

更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノール
5 とホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

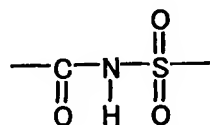
(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合させ、または、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、例えば、1分子中に、
10 窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基—NH—SO₂—と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基またはビニロキシ基と、モノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、
15 記一般式(I)～(V)で示される化合物が挙げられる。



式中、 X^1 および X^2 は、それぞれ $-\text{O}-$ または $-\text{NR}_7-$ を示す。 R_1 および R_4 は、それぞれ水素原子または $-\text{CH}_3$ を表す。 R_2 、 R_5 、 R_9 、 R_{12} および R_{16} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。 R_3 、 R_7 および R_{13} は、水素原子またはそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。また、 R_6 および R_{17} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。 R_8 、 R_{10} および R_{14} は、水素原子または $-\text{CH}_3$ を表す。 R_{11} および R_{15} は、それぞれ単結合、または置換基を有していてもよい炭素数 1～12

のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基もしくはアラルキレン基を表す。Y¹ および Y² は、それぞれ単結合または—CO—を表す。具体的には、*m*-アミノスルホンニルフェニルメタクリレート、N-(*p*-アミノスルホンニルフェニル)メタクリルアミド、N-(*p*-アミノスルホンニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に、下記式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合させ、または、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。



このような化合物としては、具体的には、N-(*p*-トルエンスルホンニル)メタクリルアミド、N-(*p*-トルエンスルホンニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

更に、本発明に用いられるアルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性ヒドロキシ基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、および活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、またはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が好適に挙げられる。

フェノール性ヒドロキシ基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有

する重合性モノマーおよび／または活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合質量比は50：50から5：95の範囲にあるのが好ましく、40：60から10：90の範囲にあるのがより好ましい。

- 5 アルカリ可溶性高分子化合物が前記フェノール性ヒドロキシ基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、または活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーを10モル%以上含むものが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

- 前記フェノール性ヒドロキシ基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、または活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記(1)～(12)に挙げるモノマーを用いることができるが、これらに限定されるものではない。
- 15

(1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族ヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類。

- (2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。
- 20

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メ
タクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸
シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グ
リシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキ
5 ルメタクリレート。

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、
N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシ
ルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリ
ルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアク
10 リルアミド等のアクリルアミドおよびメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシ
エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、
オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息
15 香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチル
スチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フ
ェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

20 (9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等
のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニル

ピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

- 5 (12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物が、前記フェノール性ヒドロキシ基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、または活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体または共重合体である場合、

- 10 重量平均分子量が2,000以上であり、数平均分子量が500以上であるものが好ましい。より好ましくは、重量平均分子量が5,000~300,000であり、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10であるものである。

また、本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物がフェノールホルムアルデ

- 15 ヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500~20,000であり、数平均分子量が200~10,000であるものが好ましい。

これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよく、感光層の全固形分中、好ましくは30~99

- 20 質量%、より好ましくは40~95質量%、特に好ましくは50~90質量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子化合物の添加量が30質量%未満であると感光層の耐久性が悪化し、また、99質量%を超えると感度および耐久性

の両面で好ましくない。

(B) 前記アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物

- 5 この(B)成分は、分子内に存在する水素結合性の官能基の働きにより、
(A) アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が良好であり、均一な塗布液を形成し得るとともに、(A)成分との相互作用により、該高分子化合物のアルカリ可溶性を抑制する機能を有する化合物を指す。

- また、この化合物は加熱によりこの溶解性低下作用が消滅するが、(B)成分
10 自体が加熱により分解する化合物である場合、分解に十分なエネルギーがレーザーの出力や照射時間等の条件によって付与されないと、溶解性の抑制作用の低下が不十分となり、感度が低下するおそれがあるため、(B)成分の熱分解温度は150℃以上であることが好ましい。

- 本発明に用いられる好適な(B)成分としては、例えば、スルホン化合物、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミド化合物等の前記(A)成分と相互作用する化合物が挙げられる。(B)成分は、上述したように、(A)成分との相互作用を考慮して適宜選択されるべきであり、具体的には、例えば、(A)成分としてノボラック樹脂を単独で用いる場合、後に例示するシアニン染料A等が好適に用いられる。

- 20 (A)成分と(B)成分との配合比は、通常、99/1~75/25の範囲であるのが好ましい。99/1よりも(B)成分が少ない場合、(A)成分との相互作用が不十分となり、アルカリ可溶性を阻害できず、良好な画像形成ができに

くい。また、75/25よりも(B)成分が多い場合、相互作用が過大であるため著しく感度が低下し、いずれも好ましくない。

(C) 光を吸収して発熱する化合物

- 本発明における光を吸収して発熱する化合物とは、700nm以上、好ましくは
- 5 は750～1200nmの赤外域に光吸収域があり、この範囲の波長の光において、光/熱変換能を発現するものを指す。具体的には、この波長域の光を吸収し熱を発生する種々の顔料または染料を用いることができる。前記顔料としては、市販の顔料またはカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、
- 10 1986年刊)および「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

- 前記顔料の種類としては、例えば、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、
- 15 縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラックを用いることができる。
- 20 これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、

ポリイソシアネート)を顔料表面に結合させる方法等が挙げられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

- 5 前記顔料の粒径は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあるのがより好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあるのが特に好ましい。顔料の粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10 \mu\text{m}$ を超えると感光層の均一性の点で好ましくない。
- 10 前記顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、例えば、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダーが挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

前記染料としては、市販の染料および文献(例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン

- 20 染料、シアニン染料等の染料を用いることができる。

本発明においては、これらの顔料または染料の中でも、赤外光または近赤外光を吸収するものが、赤外光または近赤外光を発光するレーザの利用に適する点で

特に好ましい。

- そのような赤外光または近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光または近赤外光を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、
- 5 特開昭59-202829号公報、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、特開昭58-194595号公報等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、
- 10 特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434, 875号明細書に記載のシアニン染料、米国特許第5, 380, 635号明細書に記載のジヒドロペリミジンスクアリリウム染料を挙げることができる。
- 15 また、前記染料として米国特許第5, 156, 938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号明細書に記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4, 327, 169号明細書）に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、特開昭58-
- 20 220143号公報、特開昭59-41363号公報、特開昭59-84248号公報、特開昭59-84249号公報、特開昭59-146063号公報、特開昭59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、

特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、特公平5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-5130、Epolight III-125、Epolight IV-62A等は特に好ましく用いられる。

また、前記染料として特に好ましい別の例として、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)または(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

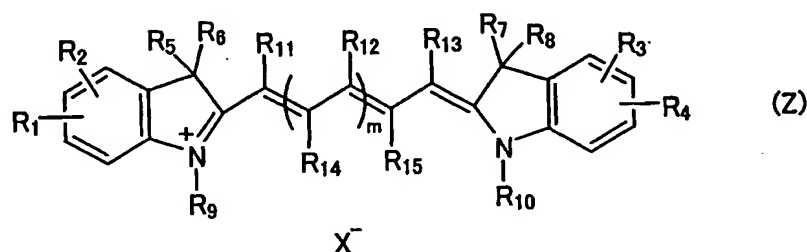
- 10 これらの顔料または染料は、感光層の全固形分に対して、好ましくは0.01~50質量%、より好ましくは0.1~10質量%、染料の場合、特に好ましくは0.5~10質量%、顔料の場合、特に好ましくは3.1~10質量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。顔料または染料の添加量が0.01質量%未満であると感度が低くなり、また、50質量%を超えると感光層の均一性が失われ、感光層の耐久性が悪くなる。

これらの染料または顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこへ添加してもよい。別の層とする場合、本発明の熱分解性でありかつ分解しない状態ではアルカリ可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが好ましい。

- 20 また、染料または顔料とアルカリ可溶性高分子化合物は同一の層に含まれるのが好ましいが、別の層でも構わない。

(B+C)成分

本発明においては、(B) アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物と、(C) 光を吸収して発熱する化合物とに代えて、双方の特性を有する一つの化合物（以下、「(B+C) 成分」ともいう。）を含有することもできる。そのような化合物としては、例えば、下記一般式 (Z) で表されるものが挙げられる。



前記一般式 (Z) 中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表し、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここで、 $R_1 \sim R_4$ としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

$R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基を表し、ここで、 $R_5 \sim R_{10}$ としては、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基

等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

$R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または置換基を有して

- 5 もよい炭素数1～8のアルキル基を表し、ここで、 R_{12} は、 R_{11} または R_{13} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R_{12} 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{11} \sim R_{13}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 R_{12} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基として
- 10 は、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。

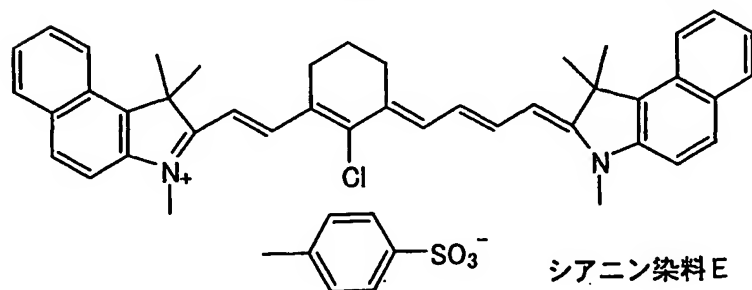
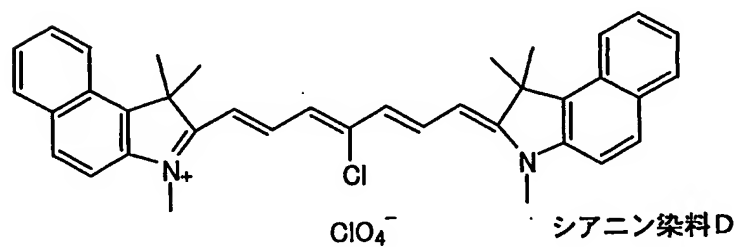
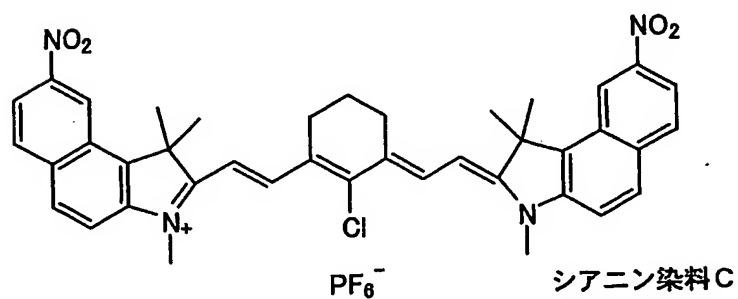
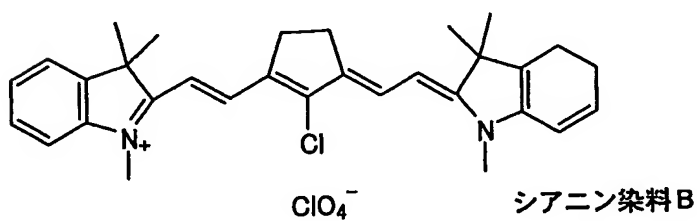
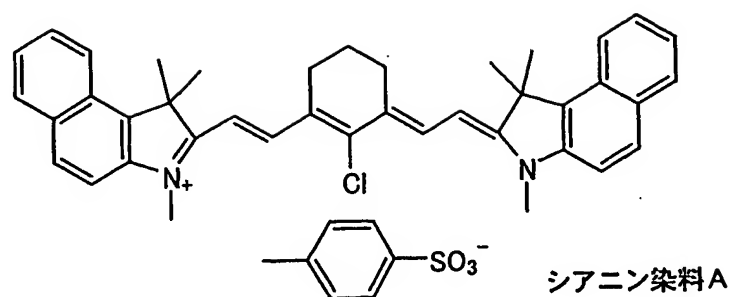
R_{14} および R_{15} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、 R_{14} は R_{15} と結合して環構造を形

- 15 成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R_{14} 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 R_{14} および R_{15} としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 R_{14} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、
- 20 カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。

前記一般式(2)において、 X^- は、アニオンを表す。アニオンとなる化合物

- の具体例としては、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸が挙げられる。これらの中でも、特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸等の
- 5
- 10 アルキル芳香族スルホン酸が好ましく用いられる。

前記一般式 (Z) で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明はこの具体例により限定されるものではない。



前記 (B + C) 成分は、光を吸収して熱を発生する性質 (即ち、(C) 成分の特性) を有し、しかも 700 ~ 1200 nm の赤外域に吸収域をもち、更に

アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性も良好であり、塩基性染料であり、分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有する（即ち、（B）成分の特性を有する）ために、該高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ可溶性を制御することができ、本発明に好適に用い

5 ることができる。

本発明において、（B）成分および（C）成分に代えて、前記のシアニン染料のような双方の特性を兼ね備える化合物（B + C）成分を用いる場合、この化合物の添加量は、（A）成分に対して、99/1～70/30の範囲であるのが感度の観点から好ましく、99/1～75/25の範囲であるのがより好まし

10 い。

（D）その他の成分

本発明に用いられる前記感光性組成物には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類、スルホン化合物類を併用することもできる。

15 環状酸無水物としては、例えば、米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ 4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸が挙げられる。

20 フェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,

4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンが挙げられる。

有機酸類としては、例えば、特開昭60-88942号公報、特開平2-596755号公報等に記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類が挙げられる。

具体的には、例えば、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸、ビスヒドロキシフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジフェニルジスルホンが挙げられる。

上記の環状酸無水物、フェノール類、有機酸類およびスルホニル化合物類の前記感光性組成物の固形分中に占める割合は、0.05~20質量%であるのが好ましく、0.1~15質量%であるのがより好ましく、0.1~10質量%であるのが特に好ましい。

また、本発明における前記感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報や特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

前記非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルが挙げられる。

- 前記両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」、第一工業社製）が挙げられる。

- 上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の前記感光性組成物の固形分中に占める割合は、0.05～15質量%であるのが好ましく、0.1～5質量%であるのがより好ましい。

本発明に用いられる前記感光性組成物中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

- 焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成しうる有機染料との組み合わせが例示される。具体的には、特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されているオーナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドと塩形成性有機染料の組み合わせや、特開昭53-36223号公報、特開昭54-74728号公報、特開昭60-3626号公報、特開昭61-143748号公報、特開昭61-151644号公報および特開昭63-58440号公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料との組み合わせが挙げられる。かかるトリ

ハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

画像着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料
5 が挙げられる。具体的には、例えば、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業社製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C. I. 42555）、メチルバイオレット
10 （C. I. 42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（C. I. 145170B）、マラカイトグリーン（C. I. 42000）、メチレンブルー（C. I. 52015）が挙げられる。また、特開昭62-293247号公報および特開平5-313359号公報に記載されている染料は特に好ましい。

これらの染料は、前記感光性組成物の固形分に対し、好ましくは0.01
15 ～10質量%、より好ましくは0.1～3質量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。

また、本発明に用いられる前記感光性組成物中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、
20 フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマーが用いられる。

更に、本発明に用いられる前記感光性組成物中には必要に応じ、キノンジアジド類、ジアゾ化合物等の光により分解する化合物を添加してもよい。これらの化合物の添加量は、前記感光性組成物の固形分に対し、1～5質量%であるのが好ましい。

- 5 本発明にかかる感光層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メ
- 10 トキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエンを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は単独でまたは混合して使用される。
- 15 溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

また、塗布乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量（固形分）は、0.5～5.0 g/m² であるのが好ましい。

- 塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、
- 20 パーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布が挙げられる。塗布量が少なくなるにつれて、見掛けの感度は大きくなるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

前記感光層中に、塗布性を向上させるための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は前記感光層の全固形分に対して0.01～1質量%であり、より好ましくは0.05～0.5質量%である。

本発明においては、このようにして得られる感光層の表面の平均傾斜が0°以上5°以下であるのが好ましい。即ち、本発明は、感光層の表面の平均傾斜が0°以上5°以下である平版印刷版原版を提供する。

本発明において「平均傾斜」とは、触針式の表面粗さ計にて抽出した断面曲線から測定長さだけ抜き取った部分における平均線と断面曲線とがなす角度の平均値をいい、下記数式(1)で表される。

$$\theta_a = \tan^{-1} \left(\frac{1}{L} \int_0^L \left| \frac{d}{dx} f(x) \right| dx \right) \quad (1)$$

ここで、 θ_a は平均傾斜、 L は測定長さ、 $f(x)$ は断面曲線である。

本発明者は、感光層表面の微細な凹凸の程度について、上記平均傾斜 θ_a が感光層表面の傷付きやすさを最も的確に表しうる物性値であることを見出し、この値を上記範囲のものとするにより、傷付きにくい感光層表面を実現したものである。

また、本発明者は、感光層表面の微細な凹凸の程度を決定する因子として、平版印刷版用支持体の表面形状が関与することを見出し、平版印刷版用支持体の表面の形状を特定のものとするにより、感光層表面の平均傾斜の値を上記範囲のものとするることができることを見出した。

即ち、本発明の平版印刷版原版は、以下の二つの態様のいずれかであるのが好ましい。

①前記粗面化処理が電解粗面化処理であり、平版印刷版用支持体の表面の凹部の平均深さが $0.3\mu\text{m}$ 未満である平版印刷版原版。

- 5 ②平版印刷版用支持体の表面が、波長 $3\sim 10\mu\text{m}$ の大波と波長 $0.05\sim 2.0\mu\text{m}$ の中波とからなる大中二重ピット構造を有し、該大波の凹部の平均深さが $0.3\sim 1.0\mu\text{m}$ であり、該中波の凹部の平均深さが $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ である平版印刷版原版。

- 感光層を上述のようにすることによって、サーマルポジタイプの平版印刷版原
10 版において本質的問題であった傷付きやすさを大幅に改善することができる。

実施例

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

15 <本発明の第一の態様についての実施例>

1-1. 平版印刷版原版の作成

(実施例1)

- Si : 0.06 質量%、Fe : 0.30 質量%、Cu : 0.014 質量%、Mn : 0.001 質量%、Mg : 0.001 質量%、Zn : 0.001 質量%、Ti : 0.03 質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ
20 500mm 、幅 1200mm の鋳塊をDC鋳造法で作成した。表面を平

均10mmの厚さで面削機により削り取った後、550℃で、約5時間均熱保持し、温度400℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を500℃で行った後、冷間圧延で、厚さ0.24mmのアルミニウム板に仕上げた。このアルミニウム板を幅1030mmにした後、以下に示す表面処理を連続的に行った。

(a) 機械的粗面化処理

図1に示したような装置を使って、比重1.12の研磨剤（ケイ砂）と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。図1において、1はアルミニウム板、2および4はローラ状ブラシ、3は研磨スラリー液、5、6、7および8は支持ローラである。研磨剤の平均粒径は8 μ m、最大粒径は50 μ mであった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは ϕ 300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ（ ϕ 200mm）の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

20 (b) アルカリ剤によるエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70℃の水溶液を用いてスプレーによる

エッチング処理を行い、アルミニウム板を 6 g/m^2 溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

(c) デスマット処理

温度 30°C の硝酸濃度 1 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

(d) 電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10 g/L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g/L 、アンモニウムイオンを 0.007 質量% 含む。）、温度 80°C であった。交流電源波形は図 2 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T_P が 0 msec 、 duty 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図 3 に示すものを使用した。図 3 において、11 はアルミニウム板であり、12 はラジアルドラムローラであり、13 a および 13 b は主極であり、14 は電解処理液であり、15 は電解液供給口であり、16 はスリットであり、17 は電解液通路であり、18 は補助陽極であり、19 a および 19 b はサイリスタであり、20 は交流電源であり、40 は主電解槽であり、50 は補助陽極槽である。

電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 130 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電

流の5%を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

(e) アルカリエッチング処理

- アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度
- 5 6. 5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.2 g/m² 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

10 (f) デスマット処理

温度60℃の硫酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

(g) 陽極酸化処理

- 15 図4に示す構造の二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一および第二電解部長各6m、第一および第二給電部長各3m、第一および第二給電電極長各2.4m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度170 g/L（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度43℃であった。その後、ス
- 20 プレーによる水洗を行った。

前記陽極酸化装置においては、電源67aおよび67bからの電流は、第一給電部62aに設けられた第一給電電極65aに流れ、電解液を介して

アルミニウム板 11 に流れ、第一電解部 63a でアルミニウム板 11 の表面に酸化皮膜を生成させ、第一電解部 63a に設けられた電解電極 66a および 66b を通り、電源 67a および 67b に戻る。

- 一方、電源 67c および 67d からの電流は、第二給電部 62b に設けられた
- 5 第二給電電極 65b に流れ、前記と同様に電解液を介してアルミニウム板 11 に流れ、第二電解部 63b でアルミニウム板 11 の表面に酸化皮膜を生成させ、第二電解部 63b に設けられた電解電極 66c および 66d を通り、電源 67c および 67d に戻る。

- 電源 67a および 67b から第一給電部 62a に給電される電気量と、電
- 10 源 67c および 67d から第二給電部 62b に給電される電気量とは等しく、また、第一電解部 63a および第二電解部 63b における電流密度はともに約 25 A/dm^2 であった。第二給電部 62b では、第一電解部 63a で生成した 1.35 g/m^2 の酸化皮膜面を通じて給電したことになる。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m^2 であった。

15 (h) アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られた平版印刷版用支持体を温度 30°C の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量% 水溶液の処理層中へ、10 秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、井水を用い、スプレーによる水洗を行った。

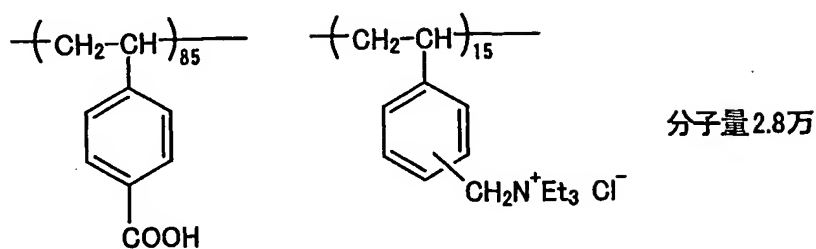
20 (i) 中間層（下塗り層）の形成

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後の平版印刷版用支持体上に、下記組成の下塗り液を塗布し、 80°C で 15 秒間乾燥し、塗膜を形成させ

た。乾燥後の塗膜の被覆量は 15 mg/m^2 であった。

<下塗り液組成>

- ・下記高分子化合物 0.3 g
- ・メタノール 100 g
- ・水 1 g



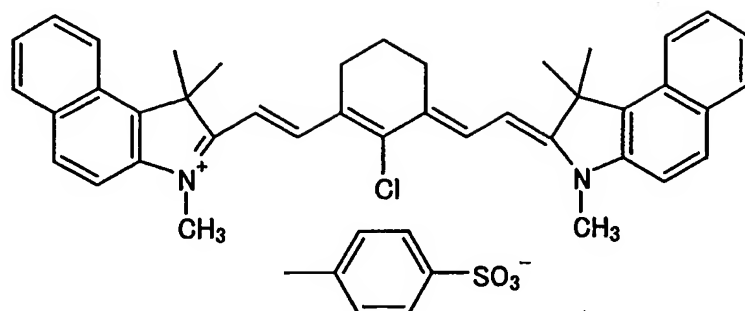
(j) 感光層の形成

ついで、下記組成の感光層塗布液1を調製し、下塗りした平版印刷版用支持体に、この感光層塗布液1を乾燥後の塗布量（感光層塗布量）が 1.0 g/m^2 になるよう塗布し、乾燥して感光層を形成させ、実施例1の平版印刷版原版を得た。

<感光層塗布液1組成>

- ・カプリン酸 0.03 g
- ・後述する特定の共重合体1 0.75 g
- ・m, p-クレゾールノボラック（m/p比=6/4、重量平均分子量3,500、未反応クレゾール0.5質量%含有） 0.25 g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.003 g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.03 g
- ・下記構造式で表されるシアニン染料A 0.017 g

シアニン染料A



・ピクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレンスルホン酸
アニオンにした染料 0.015g

・フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工
業社製） 0.05g

・ γ -ブチロラクトン 10g

・メチルエチルケトン 10g

・1-メトキシ-2-プロパノール 1g

<特定の共重合体1>

かくはん機、冷却管および滴下ロートを備えた500mL容の三口フラスコに、メタクリル酸31.0g (0.36mol)、クロロギ酸エチル39.1g (0.36mol) およびアセトニトリル200mLを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物をかくはんした。この混合物にトリエチルアミン36.4g (0.36mol) を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下で30分間混合物をかくはんした。

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g (0.30mol) を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間かくはんした。反

応終了後、この混合物を水1 Lにこの水をかくはんしながら投入し、30分間得られた混合物をかくはんした。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500 mLでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色

5 固体が得られた(収量46.9 g)。

つぎに、かくはん機、冷却管および滴下ロートを備えた20 mL容の三つ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61 g (0.0192 mol)、メタクリル酸エチル2.94 g (0.0258 mol)、アクリロニトリル0.80 g (0.015 mol) およびN,N-ジメチル

10 アセトアミド20 gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物をかくはんした。この混合物に「V-65」(和光純薬社製)0.15 gを加え、65℃に保ちながら窒素気流下で、混合物を2時間かくはんした。この反応混合物に更にN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61 g、メタクリル酸エチル2.94 g、アクリロニトリル0.80 g、N,N-ジメチルアセ

15 トアミドおよび「V-65」0.15 gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、更に、得られた混合物を65℃で2時間かくはんした。反応終了後、メタノール40 gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2 Lにこの水をかくはんしながら投入し、30分混合物をかくはんした後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15 gの白色固体の特定の共

20 重合体1を得た。

得られた特定の共重合体1の重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したところ、53,000(ポリスチレン標準)で

あった。

(実施例2)

上記(a)機械的粗面化処理を行わず、かつ、上記(d)電気化学的粗面化処理における電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 100 C/dm^2

- 5 とした以外は、実施例1と同様の方法により、実施例2の平版印刷版原版を得た。

(実施例3)

- 上記(a)機械的粗面化処理において、研磨剤として、平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のケイ砂を用い、かつ、上記(d)電気化学的粗面化処理にお
10 いて、電解液温度を 50°C とし、電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 145 C/dm^2 とした以外は、実施例1と同様の方法により、実施例3の平版印刷版原版を得た。

(実施例4)

- 上記(a)機械的粗面化処理を行わず、かつ、上記(d)電気化学的粗面化処理および(e)アルカリエッチング処理の工程を後述するように異なる条件で二
15 回繰り返した以外は、実施例1と同様の方法により、実施例4の平版印刷版原版を得た。

- 一回目の電気化学的粗面化処理は、電解液温度を 50°C 、TPを 0.8 msec 、交流電圧の周波数を 0.3 Hz 、電流密度を電流のピーク値で 25 A/dm^2 とした以外は、上記実施例1(d)と同様の方法により行った。その後、
20 70°C で行った以外は、上記実施例1(e)と同様の方法により一回目のアルカリエッチング処理を行った。引き続き、上記実施例1(d)と同様の方法

により、二回目の電気化学的粗面化処理を行い、更に、上記実施例1（e）と同様の方法により、二回目のアルカリエッチング処理を行った。

（比較例1）

上記（d）電気化学的粗面化処理を行わなかった以外は、実施例1と同様の方法により、比較例1の平版印刷版原版を得た。

（比較例2）

上記（d）電気化学的粗面化処理において、電解液温度を40℃とし、電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で270C/dm²とした以外は、実施例1と同様の方法により、比較例2の平版印刷版原版を得た。

10 （比較例3）

上記（d）電気化学的粗面化処理において、電解液温度を40℃とし、電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で270C/dm²とした以外は、実施例2と同様の方法により、比較例3の平版印刷版原版を得た。

（比較例4）

15 上記（a）機械的粗面化処理において、研磨剤として、平均粒径40μm、最大粒径200μmの火山灰からなるバミスを用い、かつ、上記（d）電気化学的粗面化処理において、電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で50C/dm²とした以外は、実施例1と同様の方法により、比較例4の平版印刷版原版を得た。

20 1-2. 平版印刷版用支持体の表面の見掛け面積に対する実面積の割合

上記平版印刷版原版の作成の過程において得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後の平版印刷版用支持体について、以下のようにして、表面の見掛け面積に

対する実面積の割合を測定した。

- 平版印刷版用支持体の表面形状を原子間力顕微鏡（A F M）を用いて、水平（X， Y）方向の分解能 0. 1 μ m、測定範囲 1 0 0 μ m 角という条件で測定を行った。近似三点法により求めた表面積を実面積とし、上部投影面積を見掛け面積としたときに、実面積を見掛け面積で除して、表面の見掛け面積に対する実面積の割合を求めた。

結果を第 1 表に示す。第 1 表においては、表面の見掛け面積に対する実面積の割合を「表面の実面積／表面の見掛け面積」とした。

- 1－3. 平版印刷版用支持体のピットの平均直径および表面の見掛け面積に対するピットの見掛け面積の割合の測定

- 平版印刷版用支持体の表面を、支持体に垂直な方向から、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて倍率 1 0 0 0 0 倍の SEM 写真を撮影した。SEM 写真において、3 0 個のピットについて直径を測定し、ピットの平均直径を求めた。また、SEM 写真の上に透明フィルムを重ね、ピットが形成されていない平坦な部分を透明フィルム上にペンで写し取り、画像解析装置により透明フィルム上に写し取られた部分の面積率を求め、表面の見掛け面積に対するピットの見掛け面積の割合を算出した。

結果を第 1 表に示す。第 1 表においては、表面の見掛け面積に対するピットの見掛け面積の割合を「ピットの見掛け面積／表面の見掛け面積」とした。

- 20 1－4. 平版印刷版用支持体の表面の大凹凸構造の波長の測定

平版印刷版原版を 1 8 0° に曲げて露出させた陽極酸化皮膜と感光層の破断面を、日本電子社製の T－2 0 型走査型電子顕微鏡を用いて、倍率 5 0 0 0 倍で観

察し、支持体表面における開口径 $2\mu\text{m}$ 以上の凹部について、その両端の距離を測定して大凹凸構造の波長とし、20箇所の凹部についての平均波長を求めた。

結果を第1表に示す。なお、第1表中、「—」は、該当する波長の凹部が
5 なかったことを示す。

1-5. 平版印刷版原版の傷付きにくさの評価

上記のようにして得られた平版印刷版原版について、傷付きにくさの評価を行った。

平版印刷版原版の感光層表面に合紙を置き、その上下を段ボール紙で挟
10 み、 25°C 、 $50\%\text{RH}$ の環境下で3日間放置した。その後、平版印刷版原版の感光層表面を木綿製の手袋で5往復擦り、富士写真フイルム（株）製のPS版用現像液DT-1を標準使用条件で用いて、自動現像機900NPにより現像した。擦った部分が傷付いて白く抜けている程度を目視で観察して評価した。

現像前と全く変化なかったものを○、ほぼ支持体が見えてしまい感光層の色が
15 ほとんど見えなかったものを×、その中間レベルを○△、△、△×で表した。

結果を第1表に示す。

1-6. 平版印刷版の耐刷性の評価

平版印刷版原版をCREO社製のTrendSetter 3244を用いて版面エネルギー量が $141\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように像様露光した後、富士
20 写真フイルム（株）製のPS版用現像液DT-1を標準条件で用いて、自動現像機900NPにより現像した。

そうして得られた平版印刷版を、小森コーポレーション社製のリスロン印刷機

で、大日本インキ社製のDIC-GEOS (N) 墨のインキと富士写真フイルム(株) 社製のエッチ液EU-3を1%およびIPAを10%含有する湿し水とを用いて上質紙に印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたときと目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。

5 結果を第1表に示す。

本発明の第一の態様の平版印刷版用支持体を用いた本発明の平版印刷版原版は、傷付きにくく、かつ、耐刷性に優れることが分かる(実施例1~4)。特に、表面が大中小の三重凹凸構造を有し、大凹凸構造の波長が3~10 μ mであり、中凹凸構造がピットであり、小凹凸構造がピットの微細凹凸構造である場合(実施例1、3および4)は、傷付きにくさおよび耐刷性のバランスに優れることが分かる。

これに対して、平版印刷版用支持体の表面の見掛け面積に対する実面積の割合が低すぎる場合(比較例1)は、耐刷性に劣り、かつ、感光層と支持体との間ではく離を起こし、傷付きやすい。平版印刷版用支持体の表面の見掛け面積に対する実面積の割合が高すぎる場合(比較例2)は、感光層が傷付きやすい。また、ピットの平均直径が大きすぎる場合(比較例3)および表面の見掛け面積に対するピットの見掛け面積の割合が小さすぎる場合(比較例4)は、傷付きやすい。

第 1 表

	表面の実面積／ 表面の見掛け面積	ピットの平均 直径 (μm)	ピットの見掛け面積 ／表面の見掛け面積	大凹凸構造の 波長 (μm)	傷付きにくさ	耐 刷 性
1	1. 48	0. 48	95	9. 3	○△	8万枚
2	1. 36	0. 53	93	—	○	6万枚
3	1. 53	0. 68	99	8. 5	○△	10万枚
4	1. 49	0. 47	94	8. 0	○△	10万枚
1	1. 11	3. 30	100	9. 3	×	1万枚
2	1. 89	1. 19	92	10. 5	△×	6万枚
3	1. 60	1. 27	96	—	△	8万枚
4	1. 75	0. 51	81	14. 4	△×	2万枚

実
施
例比
較
例

<本発明の第二の態様についての実施例>

2-1. 平版印刷版原版の作成

(実施例5～8および比較例5～7)

上記(a)機械的粗面化処理における研磨剤の種類、研磨剤の平均粒径、
5 ブラシの回転数；上記(d)電気化学的粗面化処理における電解液の種類、電解液の濃度、電解液の温度、電流密度、陽極時電気量；上記(e)アルカリエッチング処理におけるアルミニウムの溶解量を、それぞれ第2表に示したようにした以外は、実施例1と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。ただし、
上記(a)機械的粗面化処理における研磨剤の最大粒径は、平均粒径に応じて異なるものとなった。また、上記(d)電気化学的粗面化処理における電解液のアルミニウムイオン濃度は4.5 g/Lとし、上記(g)陽極酸化処理における第一電解部63aおよび第二電解部63bにおける電流密度をともに約30 A/dm²とした。

2-2. 平版印刷版用支持体のピット(中波構造)の平均直径の測定

15 上記1-3と同様の方法により、平版印刷版用支持体のピット(中波構造)の平均直径の測定を行った。

結果を第2表に示す。

2-3. 平版印刷版用支持体の表面の大波構造の波長の測定

平版印刷版原版の感光層をγ-ブチロラクトンで溶解除去した後、日本電子社
20 製のT-20型走査型電子顕微鏡を用いて、法線方向から30°の方向から、露出した表面を倍率2000倍で観察し、2 μmより大きい波長成分を水平方向に30点測定して、その平均波長を求めた。

結果を第2表に示す。

2-4. 平版印刷版原版の傷付きにくさの評価

上記1-5と同様の方法により、平版印刷版原版の傷付きにくさの評価を行った。

5 結果を第2表に示す。

2-5. 平版印刷版の耐刷性の評価

上記1-6と同様の方法により、平版印刷版の耐刷性を評価した。

結果を第2表に示す。

本発明の第二の態様の平版印刷版用支持体を用いた本発明の平版印刷版原

10 版は、傷付きにくく、かつ、耐刷性に優れることが分かる（実施例5～8）。

これに対して、平版印刷版用支持体の表面の大波構造の波長が長すぎる場合（比較例5）は、感光層と支持体との間ではく離を起こし、傷付きやすく、また、耐刷性に劣る。また、中波構造を構成するピットを硝酸を電解液として用いた電気化学的粗面化処理を行って得た場合（比較例6）は、感光層表面の凹凸が

15 大きくなるため、傷付きやすい。また、中波構造を構成するピットの平均直径が大きすぎる場合（比較例7）は、耐刷性に劣る。

第 2 表

	機械的粗面化処理			電気化学的粗面化処理					大波 波長 (μm)	ピットの 平均直径 (μm)	傷付き にくさ	耐腐性 (万枚)
	研磨剤 の種類	研磨剤 の 平均粒径 (μm)	ブラシ の 回転数 (rpm)	電解液 の種類	電解液 の 濃度 (質量%)	電解液 の 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	電流密度 (A/dm^2)	陽極時 電気量 (C/dm^2)				
実施例 5	ケイ砂	25	200	塩酸	7.5	35	25	50	8	0.1	○△	8
実施例 6	ケイ砂	8	200	塩酸	7.5	35	25	80	3	0.1	○	6
実施例 7	ケイ砂	5	200	塩酸	7.5	35	25	50	2	0.1	○	10
実施例 8	バミス	40	150	塩酸	7.5	35	25	50	9	0.1	○△	10
比較例 5	バミス	40	250	塩酸	10	45	20	200	13	0.2	△×	3
比較例 6	ケイ砂	25	200	硝酸	9.0	40	30	270	8	1.3	×	10
比較例 7	ケイ砂	25	200	塩酸	7.5	35	25	50	8	0.6	△	2

アルミニウム
処理
溶解量
(g/m^2)

<本発明の第三の態様についての実施例>

3-1. 平版印刷版原版の作成

(実施例9)

用いたアルミニウム板のCu含有量を0.005質量%とし、上記(d)電気
5 化学的粗面化処理における電解液を濃度10.5g/L、温度50℃とし、交流
電源のTPを0.8msecとし、上記(g)陽極酸化処理における電解液を硫
酸濃度50g/L、温度20℃とし、第一電解部63aおよび第二電解部63b
における電流密度をともに約30A/dm²とした以外は、実施例1と同様の方
法により、実施例9の平版印刷版原版を得た。

10 (実施例10)

上記(g)陽極酸化処理において、電解液として、4質量%のホウ酸アンモニ
ウム水溶液を用い、第一電解部63aおよび第二電解部63bにおける電流密度
をともに0.1A/dm²として低電流電解とした以外は、実施例9と同様の方
法により、実施例10の平版印刷版原版を得た。

15 (実施例11)

上記(d)電気化学的粗面化処理において、電解液を塩酸7.5g/L水溶液
(アルミニウムイオンを5g/L含む。)とし、電流密度を電流のピーク値
で25A/dm²とし、電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で
50C/dm²とした以外は、実施例9と同様の方法により、実施例11の平版
20 印刷版原版を得た。

(実施例12)

用いたアルミニウム板におけるCu含有量を0.017質量%とした以外は、

実施例 9 と同様の方法により、実施例 12 の平版印刷版原版を得た。

(実施例 13)

(g) 陽極酸化処理後、(h) アルカリ金属ケイ酸塩処理前に、下記のようにして加圧水蒸気を用いて封孔処理を行った以外は、実施例 9 と同様の方法により、実施例 13 の平版印刷版原版を得た。

封孔処理は、100℃、1気圧において飽和した蒸気チャンバーの中で10秒間処理することにより行った。

(実施例 14)

上記 (d) 電気化学的粗面化処理において、電解液として、硝酸10g/L水溶液 (アルミニウムイオンを5g/L、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)を用い、電解液の温度を80℃とし、TPを0msecとし、電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で130C/dm²とした以外は、実施例 9 と同様の方法により、実施例 14 の平版印刷版原版を得た。

(比較例 8)

15 上記 (a) 機械的粗面化処理を行わなかった以外は、実施例 9 と同様の方法により、比較例 8 の平版印刷版原版を得た。

(比較例 9)

上記 (d) 電気化学的粗面化処理において、用いた交流電圧の周波数を3Hzとし、電解液の温度を35℃とし、電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で400C/dm²とした以外は、実施例 9 と同様の方法により、比較例 9 の平版印刷版原版を得た。

(比較例 10)

上記（g）陽極酸化処理において、電解液の硫酸濃度を250 g/L（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）とし、電解液の温度を50℃とした以外は、実施例9と同様の方法により、比較例10の平版印刷版原版を得た。

（比較例11）

- 5 上記（g）陽極酸化処理において、電解液として、50 g/Lのリン酸水溶液を用い、第一電解部63aおよび第二電解部63bにおける電流密度をともに20 A/dm²とした以外は、実施例9と同様の方法により、比較例11の平版印刷版原版を得た。

（比較例12）

- 10 上記（e）アルカリエッチング処理において、液温を調整してアルミニウム板の溶解量を1.0 g/m²とした以外は、実施例9と同様の方法により、比較例12の平版印刷版原版を得た。

3-2. 平版印刷版用支持体のピット（中波構造）の平均直径の測定およびピット内部の微細な凹凸（小波構造）の観察

- 15 上記1-3と同様の方法により、平版印刷版用支持体のピット（小波構造）の平均直径の測定を行った。また、SEM写真において、ピット内部に微細な凹凸があるか否かを観察した。

結果を第3表に示す。

3-3. 平版印刷版用支持体の表面の大波構造の波長の測定

- 20 上記2-3と同様の方法により、平版印刷版用支持体の表面の大波構造の波長の測定を行った。

結果を第3表に示す。なお、第3表中、「-」は、該当する波長の凹部が

なかったことを示す。

3-4. マイクロポアの平均ポア径および平均ポア密度の測定

平版印刷版原版の感光層を γ -ブチロラクトンで溶解除去し、更に、 γ -ブチロラクトン中で30分間超音波洗浄した後、露出した表面をFE-SEM（
5 S-900、日立製作所社製）により蒸着せずに倍率15万倍でSEM写真を撮影した。SEM写真で3視野観察し、100個のポアについてポア径を測定し、その平均値を平均ポア径とした。

また、前記SEM写真から、300nm四方の部分で3視野抜き取り、その中のポア数を数えてポア密度の平均値を求め、平均ポア密度とした。

10 結果を第3表に示す。

3-5. 平版印刷版原版の傷付きにくさの評価

上記1-5と同様の方法により、平版印刷版原版の傷付きにくさの評価を行った。

結果を第3表に示す。

15 3-6. 平版印刷版原版の感度の評価

平版印刷版原版をCREO社製のTrendSetter3244を用いて版面エネルギー量を変更して全面露光した後、富士写真フイルム（株）製のPS版用現像液DT-1を標準使用条件で用いて、自動現像機900NPにより現像した。感光層が完全に除去されたと目視で観察されたときの版面エネルギー量により感度を評価した。
20

結果を第3表に示す。

本発明の第三の態様の平版印刷版用支持体を用いた本発明の平版印刷版

原版は、傷付きにくく、かつ、感度に優れることが分かる（実施例9～14）。

特に、用いたアルミニウム板におけるCu含有量が0.005質量%である場合

（実施例9～11、13および14）は、中波構造を構成するピットの平均直径が小さく均一になりやすく、特に傷付きにくい。

- 5 これに対して、比較例8～12は、実施例9～14と同様に、感光層表面の凹凸を少なくして滑らかにしたものであるが、以下のような欠点がある。即ち、平版印刷版用支持体の表面に大波構造がない場合（比較例8）および大波構造の波長が長すぎる場合（比較例9）は、感光層と支持体との間ではく離を起こし、傷付きやすい。また、陽極酸化皮膜のマイクロポアの平均ポア密度が高すぎる場合（比較例10）および平均ポア径が大きすぎる場合（比較例11）は、感
- 10 度に劣る。更に、ピット内部に微細な凹凸を有しない場合（比較例12）は、感光層と支持体との間ではく離を起こし、傷付きやすい。

第 3 表

	大波長 (μm)	ピットの 平均直径 (μm)	微細な凹凸 の有無	マイクロポア		傷付き にくさ	感 度 (mJ/cm^2)
				平均ポア径 (nm)	平均ポア密度 (個/ μm^2)		
実施例 9	8.0	0.75	あり	12	380	○△	60
実施例 10	8.0	0.75	あり	0	0	○△	50
実施例 11	8.0	0.15	あり	12	380	○	70
実施例 12	8.0	0.95	あり	12	380	△	60
実施例 13	8.0	0.75	あり	5	280	○△	60
実施例 14	8.0	0.50	あり	12	380	○	60
比較例 8	—	0.75	あり	12	380	△×	55
比較例 9	15	0.75	あり	12	380	△×	80
比較例 10	8.0	0.75	あり	12	750	○△	140以上
比較例 11	8.0	0.75	あり	83	50	○△	140以上
比較例 12	8.0	0.75	なし	12	380	△×	60

<感光層の表面形状についての実施例>

4-1. 平版印刷版原版の作成

(実施例15)

用いたアルミニウム板のCu含有量を0.017質量%とし、上記(a)機械
5 的粗面化処理における研磨剤の平均粒径を $20\mu\text{m}$ 、最大粒径を $100\mu\text{m}$
とし、上記(b)アルカリエッチング処理におけるアルミニウムの溶解量を
 $10\text{g}/\text{m}^2$ とし、上記(d)電気化学的粗面化処理における電気量をアルミニ
ウム板が陽極時の電気量の総和で $130\text{C}/\text{dm}^2$ とした以外は、実施例1と同
様の方法により、実施例15の平版印刷版原版を得た。

10 (実施例16)

上記(a)機械的粗面化処理を行わず、かつ、上記(d)電気化学的粗面化処
理における電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $100\text{C}/\text{dm}^2$
とした以外は、実施例15と同様の方法により、実施例16の平版印刷版原版を
得た。

15 (実施例17)

上記(d)電気化学的粗面化処理において、電解液として硝酸 $11\text{g}/\text{L}$ 水溶
液(アルミニウムイオンを $5\text{g}/\text{L}$ 、アンモニウムイオンを0.007質
量%含む。)、電解液温度を 50°C とし、交流電圧の交流電源波形のTPを
0.8msecとし、電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 240
20 C/dm^2 とし、かつ、上記(e)アルカリエッチング処理におけるアルミニ
ウム板の溶解量を $4\text{g}/\text{m}^2$ とした以外は、実施例16と同様の方法により、
実施例17の平版印刷版原版を得た。

(実施例18)

上記(a)機械的粗面化処理において、押さえつけの負荷を5kWとし、かつ、上記(d)電気化学的粗面化処理および(e)アルカリエッチング処理を行わなかった以外は、実施例15と同様の方法により、実施例18の平版印刷版

5 原版を得た。

4-2. 平版印刷版用支持体の表面の凹部の平均深さの測定

平版印刷版原版を180°に曲げて露出させた陽極酸化皮膜と感光層の破断面を、日本電子社製のT-20型走査電子顕微鏡を用いて、倍率20000倍で観察し、支持体表面における波長0.05~2.0μmの中波の凹部の平均深さを
10 測定した。凹部の平均深さは、支持体断面にてお椀状に見える凹部の両端を結んだ線と、その凹部の曲線上の任意の点との距離のうち、最も長いものを凹部の深さとし、20箇所の凹部について凹部の深さを測定し、平均することによって行った。

波長3~10μm以上の大波の凹部の平均深さについても、観察倍率
15 を10000倍とした以外は、上記と同様にして測定した。

結果を第4表に示す。なお、第4表中、「-」は、該当する波長の凹部がなかったことを示す。

4-3. 平版印刷版原版の傷付きにくさの評価

上記1-5と同様の方法により、平版印刷版原版の傷付きにくさの評価を
20 行った。

結果を第4表に示す。

4-4. 感光層の表面の平均傾斜θ。の測定

上記傷付きにくさの評価に用いたサンプルの擦っていない部分を50mm
×100mmの大きさに切り出し、感光層の表面の平均傾斜 θ 。を測定した。

平均傾斜 θ 。の測定は、触針式の表面粗さ計（東京精密社製 S u r f
c o m 5 7 5、触針径：1 μ mR）を用いて、測定長さ3mm、走査速度
5 0.03mm/s、カットオフ値0.08mmの条件で、平版印刷版用支持体の
圧延方向と垂直方向に走査して断面曲線を求め、上記数式（1）を用いて算出し
た。この際、2CRフィルタを用い、V-MAGは20000、傾斜補正は水平
（FLAT-ML）を選択した。

平均傾斜 θ 。の測定は7回行い、最大値および最小値を除いた5回の平均値を
10 平均傾斜 θ 。とした。

結果を第4表に示す。

感光層の表面の平均傾斜が5°以下である本発明の平版印刷版原版は、傷付き
にくいことが分かる（実施例15～18）。

なお、実施例15～18に用いた平版印刷版用支持体は、いずれも、表面の見
15 掛け面積に対する実面積の割合が1.3～1.8倍であり、平均直径が0.3～
1.0 μ mで内部に微細凹凸構造を有するピットを表面に有し、表面の見掛け面
積に対する該ピットの見掛け面積の割合が90%以上であった。

第 4 表

	θ_a [°]	平均深さ [μm]		傷付きにくさ
		大波の凹部	中波の凹部	
実施例15	3.5	0.52	0.20	○△
実施例16	1.4	—	0.17	○△
実施例17	2.4	—	0.26	△
実施例18	2.0	0.21	—	△

産業上の利用可能性

本発明の平版印刷版原版は、傷付きにくく、感度が高く、通常作業での取り扱いが容易であり、かつ、耐刷性に優れる。本発明の平版印刷版用支持体は、本発明の平版印刷版原版に好適に用いられる。

100

請求の範囲

1. アルミニウム板に粗面化処理、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理を施して得られる平版印刷版用支持体であって、表面の見掛け面積に対する実面積の割合が1.3～1.8倍であり、平均直径が0.3～1.0 μm で内部に微細凹凸構造を有するピットを表面に有し、表面の見掛け面積に対する該ピットの見掛け面積の割合が90%以上である平版印刷版用支持体。

2. 表面が大中小の三重凹凸構造を有し、大凹凸構造の波長が3～10 μm であり、中凹凸構造が前記ピットであり、小凹凸構造が前記ピットの前記微細凹凸構造である請求の範囲第1項に記載の平版印刷版用支持体。

3. アルミニウム板に粗面化処理および陽極酸化処理を施して得られる平版印刷版用支持体であって、

表面に、波長が2～10 μm の大波構造と、平均直径が0.05～0.5 μm のピットからなる中波構造とを有し、

15 該中波構造が、塩酸を含む電解液を用いた陽極時電気量100 C/dm²以下の交流電解により電気化学的粗面化処理を施し、更に、アルミニウムの溶解量が0.05～0.5 g/m²となるように化学エッチング処理を施して得られる中波構造である平版印刷版用支持体。

4. アルミニウム板に粗面化処理、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理を施して得られる平版印刷版用支持体であって、

20 表面に、波長が2～10 μm の大波構造と、平均直径が0.1～1.5 μm のピットからなる中波構造と、ピット内部の微細な凹凸からなる小波構造と

を有し、かつ、該陽極酸化処理によって生成される陽極酸化皮膜において、マイクロポアの平均ポア径が $0 \sim 15 \text{ nm}$ 、平均ポア密度が $0 \sim 400 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ である平版印刷版用支持体。

5. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の平版印刷版用支持体上に、加
- 5 熱によりアルカリ可溶化する感光層を設けてなる平版印刷版原版。

1/3

図 1

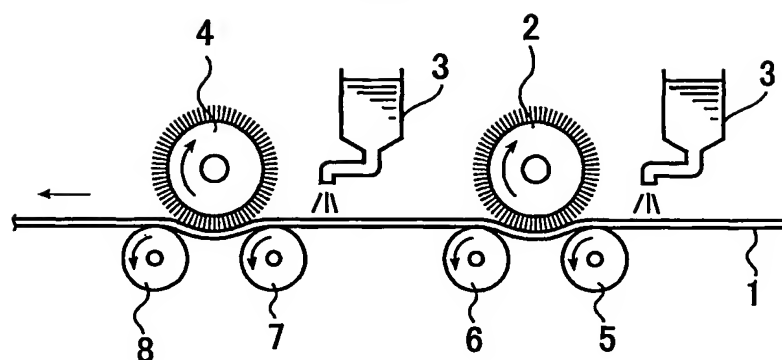


図 2

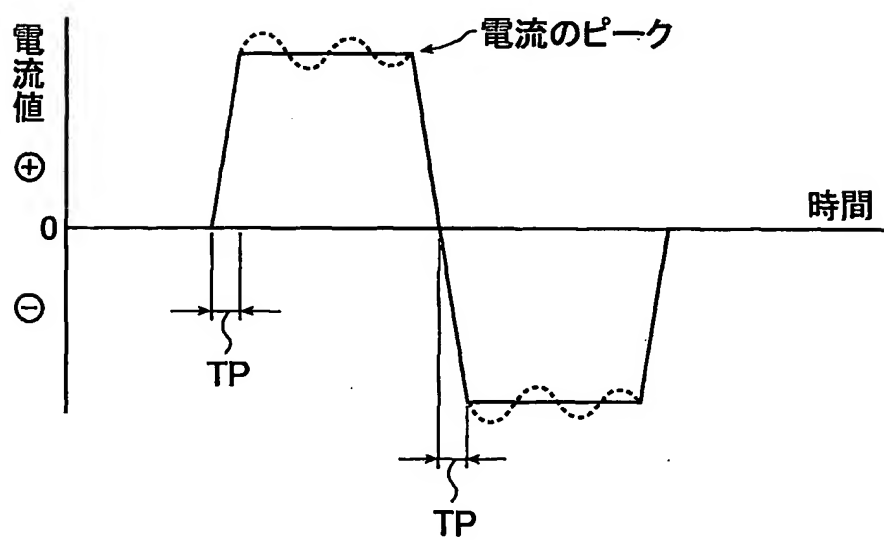
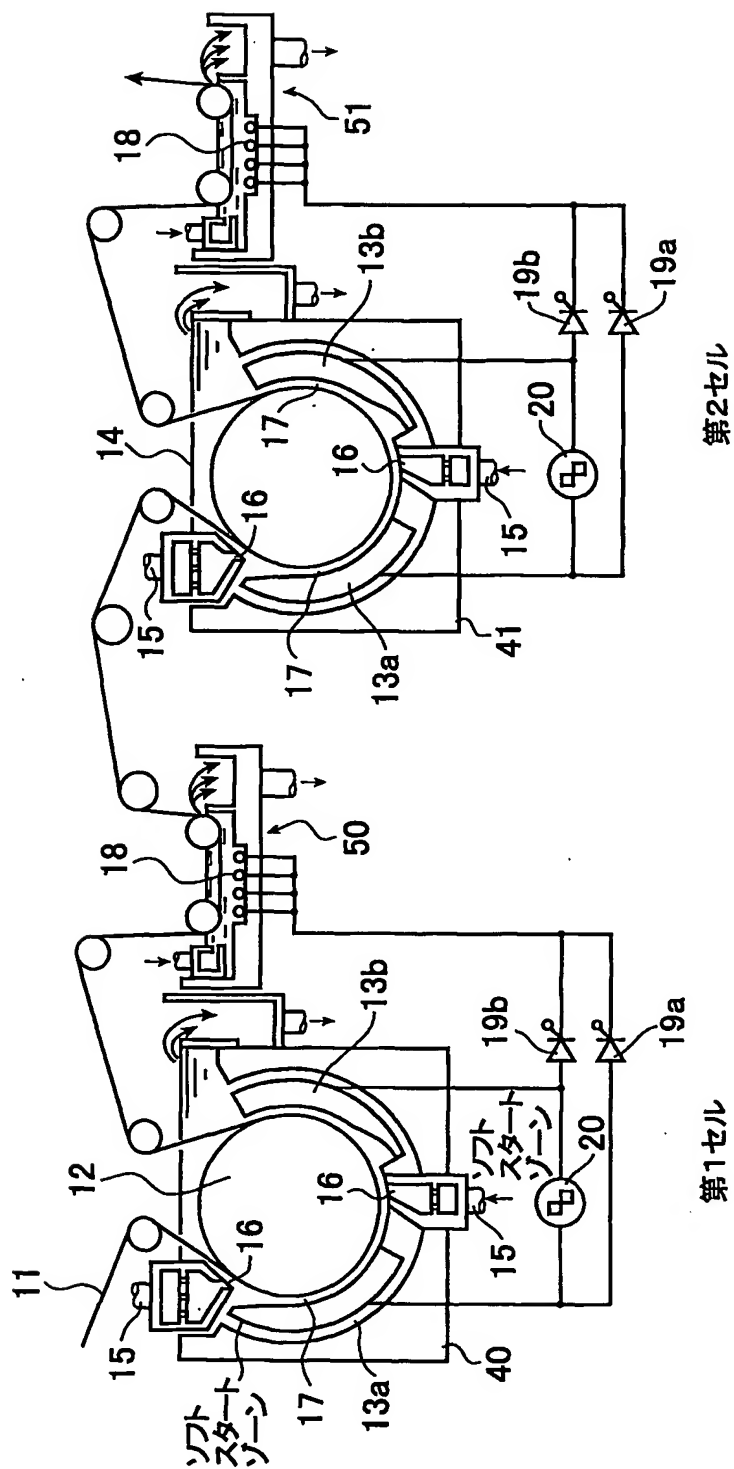
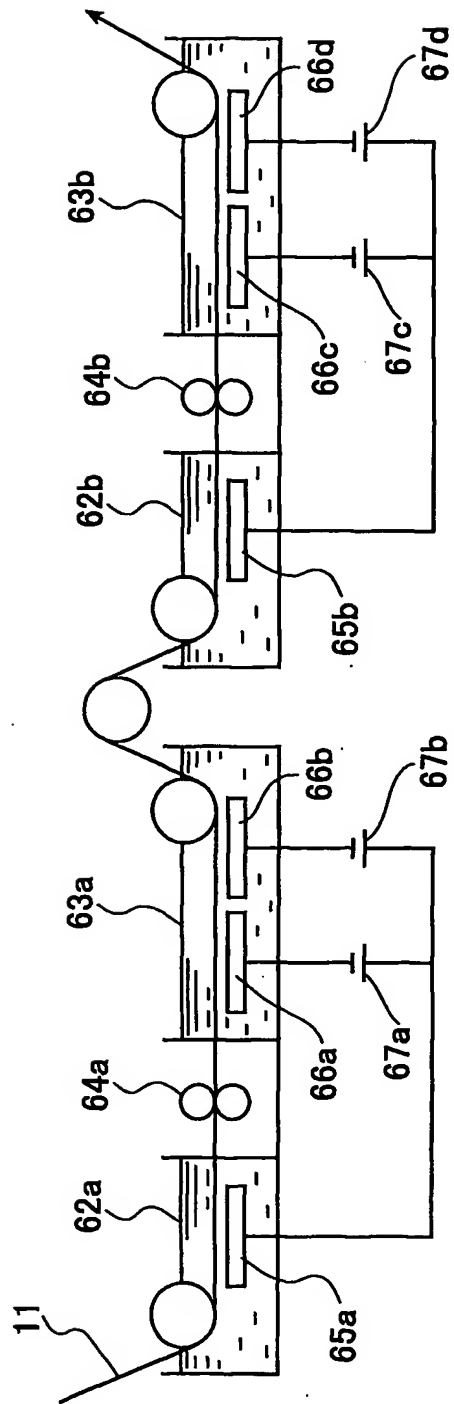


図 3



3/3

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B41N1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B41N1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X	US 6024858 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), column 5, lines 52 to 67; column 7, line 10 to column 8, line 19 & JP 08-067078 A & EP 701908 A2	1, 2, 4 3, 5
Y	EP 1033261 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 September, 2000 (06.09.00), page 3, lines 14 to 15; page 7, lines 26 to 29 & JP 2000-247054 A	1, 2
Y	JP 11-65096 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 March, 1999 (05.03.99), column 6, lines 29 to 36 (Family: none)	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 November, 2001 (16.11.01)Date of mailing of the international search report
27 November, 2001 (27.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41N1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41N1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y X	US 6024858 A (FUJI PHOTO FILM CO., Ltd.) 15. 2月. 2000 (15. 02. 00), 第5欄, 第52行-第67行, 及び第7欄, 第10行-第8欄, 第19行 & JP 08-067078 A & EP 701908 A2	1, 2, 4 3, 5
Y	EP 1033261 A2 (FUJI PHOTO FILM CO., Ltd.) 06. 9月. 2000 (06. 09. 00), 第3頁, 第14行-第15行, 及び第7頁, 第26行-第29行 & JP 2000-247054 A	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 11. 01

国際調査報告の発送日

27.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

畑井 順一

2P

3007

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-65096 A (富士写真フイルム株式会社) 05. 3月. 1999 (05. 03. 99), 第6欄第29行-第36行 (ファミリーなし)	4